

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Medida de intensidades absolutas de la banda de tensión N-
H de aminas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Dolores Troitiño Núñez

Madrid, 2015

U N I V E R S I D A D C O M P L U T E N S E D E M A D R I D

F A C U L T A D D E C I E N C I A S Q U I M I C A S

BIBLIOTECA UCM



530245445

MEDIDA DE INTENSIDADES ABSOLUTAS DE LA BANDA DE TENSION

N-H DE AMINAS

X-53-053999-2

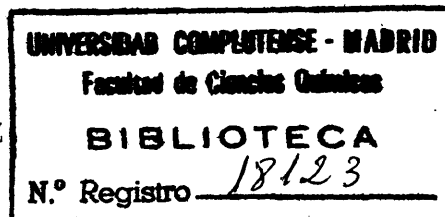
MEMORIA

presentada para aspirar al grado de Doctor en

CIENCIAS QUIMICAS

por

M^a DOLORES TROITIÑO NUÑEZ



Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía

Madrid. Junio 1979

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, bajo la dirección de la Dra. D^a M^a Victoria García Pérez y la supervisión del Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, a quienes me complazco en expresar mi más sincero agradecimiento, así como al Dr. D. Ernesto Gallego García por las ideas aportadas.

También deseo agradecer a los Srs. Castillo de Pedro y de la Vega su colaboración en la realización de las figuras y mecanografía de la presente Memoria. respectivamente. Asimismo hago extensiva mi gratitud al Centro de Cálculo de la J.E.N. por las facilidades dadas para la realización de los cálculos numéricos.

A mis padres

I N D I C E

	<u>pág</u>
INTRODUCCION	1
I. INTENSIDADES DE ABSORCION	
I.1. INTENSIDAD Y PARAMETROS ESTRUCTURALES.....	4
I.2. DETERMINACION DE LA INTENSIDAD	
a) Fundamento del método de medida	10
b) Métodos de medida	
i. Método gráfico	13
ii. Método de Ramsay	14
iii. Métodos analíticos	17
II. PARTE EXPERIMENTAL	
II.1. INSTRUMENTACION	25
II.2. PRODUCTOS Y CELULAS	27
II.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	34
II.4. MEDIDAS REALIZADAS	
a) Anilinas N-sustituídas	44
b) Alquilaminas	51
c) Dialquilaminas	58
II.5. RESULTADOS OBTENIDOS	
a) Anilinas N-sustituídas	65
b) Alquilaminas	80
c) Dialquilaminas	100
III. INTERPRETACION DE RESULTADOS	
III.1. PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LOS COM- PUESTOS ESTUDIADOS	110

III.2. RELACION ENTRE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES Y LA INTENSIDAD	
a) Anilinas N-sustituídas	125
b) Alquilaminas	133
c) Dialquilaminas	136
III.3. ISOMERIA ROTACIONAL	144
III.4. ASOCIACION INTERMOLECULAR	153
IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES	158
APENDICE	166
BIBLIOGRAFIA	174

INTRODUCCION

En la mayoría de los estudios realizados por espectroscopía infrarroja, sobre las bandas de absorción características de grupos funcionales en moléculas orgánicas, se miden las frecuencias de los máximos de absorción. Debido a las mayores dificultades experimentales, los estudios sobre la medida e interpretación de la intensidad de estas bandas son mucho menos numerosos.

Tanto un parámetro como el otro son característicos de la molécula, ya que dependen de su estructura geométrica y configuración electrónica, si bien son independientes entre sí. La información que se puede obtener de sus medidas es en cierto modo complementaria una de otra: a partir de la medida de frecuencias podemos obtener información sobre las constantes de fuerza de los enlaces, mientras que la medida de la intensidad nos proporciona información sobre propiedades eléctricas de la molécula, ya que la intensidad depende de la variación del momento dipolar durante la vibración causante de la absorción.

Los primeros trabajos sobre intensidades se inician en 1946, en que Wilson y Wells (1) hacen un estudio detallado del método de medida de este parámetro. Su objetivo

era la obtención de datos de interés para el conocimiento de la naturaleza del enlace químico. Es a partir de entonces cuando los estudios de la intensidad absoluta de las bandas de absorción adquieren cada vez mayor importancia.

En la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, se inició una línea de trabajo sobre medidas de intensidades y su relación con factores estructurales, estudiando los efectos electrónicos de los radicales (alquílicos sobre todo) sobre la intensidad de la banda de absorción de la vibración de tensión del enlace C=O en diversos tipos de compuestos carbonílicos: cetonas alifáticas, aldehídos alifáticos, ésteres alifáticos, p-alquil benzaldehídos, p-alquil benzofenonas, alquil-fenil cetonas, ácidos alifáticos y ésteres halogenados (2-7).

Con el trabajo descrito en esta Memoria se amplía esta línea de investigación a compuestos con otro tipo de grupo funcional: aminas alifáticas y aromáticas. El estudio se abordó pensando en la existencia de un paralelismo entre estos productos y los compuestos carbonílicos ya estudiados. Así las aminas alifáticas primarias y secundarias y las alquil-fenil aminas, tendrían entre sí la misma relación que los aldehídos y cetonas alifáticas y las alquil-fenil cetonas. Además, los datos existentes sobre compuestos con grupos N-H son escasos e imprecisos, debido principalmente a la débil intensidad de la banda de absorción de la vibración de

tensión N-H, así como las dificultades experimentales con las que se tropieza en su estudio, como se expone a lo largo de este trabajo.

La presente Memoria se ha dividido en tres partes principales. En la primera de ellas, se resume el fundamento teórico del método de medida. En la segunda parte se describen los métodos experimentales y medios instrumentales y se resumen los resultados obtenidos. Por último, en la tercera parte, se realiza una discusión de los resultados obtenidos y se estudia la relación entre la intensidad de las bandas y parámetros estructurales, tales como efectos inductivo, mesómero, etc...

Se ha considerado conveniente incluir un Apéndice con los espectros de varias aminas, registrados entre 4000 y 600 cm^{-1} , ya que no se han podido encontrar en la bibliografía estos espectros y, por otra parte, no ha parecido oportuno incluirlos dentro de la exposición del trabajo, ya que no tienen relación directa con los objetivos de éste.

I. INTENSIDADES DE ABSORCION

I.1. INTENSIDAD Y PARAMETROS ESTRUCTURALES

La intensidad de una banda de absorción, A , está relacionada con la variación del momento dipolar respecto a la coordenada normal de vibración por la expresión:

$$A = \frac{\nu_i}{\omega} \frac{N\hbar}{3c^2} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad |1|$$

siendo N el número de Avogadro; c la velocidad de la luz; ω la frecuencia de la transición (armónica); ν_i la frecuencia de absorción y $(\partial \vec{\mu} / \partial Q_i)_0$ la variación del momento dipolar con respecto a la coordenada normal correspondiente a la vibración estudiada en el punto de equilibrio.

El tratamiento teórico de las intensidades de las bandas de absorción en el caso de moléculas sencillas, ofrece ya ciertas dificultades matemáticas. Por ello, para moléculas complejas con un número de átomos mayor de 6 u 8, dicho tratamiento es un problema casi insoluble, a no ser que la molécula posea un grado de simetría elevado. Por otra parte, para estas moléculas no existe demasiada información sobre propiedades relacionadas con la estructura mo

lecular. Otro inconveniente es que al poseer un elevado número de vibraciones normales, estas moléculas dan lugar a un espectro infrarrojo muy complicado y en el que las bandas, normalmente, solapan unas con otras. Por eso, es frecuente estudiar solamente las vibraciones de tensión de enlaces de grupos característicos y que dan lugar a bandas más o menos aisladas. Son numerosos los estudios realizados sobre la intensidad de las bandas de grupos característicos en diversos compuestos orgánicos, tanto aromáticos como alifáticos. En las recopilaciones hechas por Brown (8), Wexler (9) y Hadzi (10) pueden encontrarse referencias a numerosos trabajos sobre este tema.

Como la configuración electrónica depende del entorno químico del enlace considerado, la intensidad de la banda debida a la vibración de ese enlace va a depender de los grupos contiguos. Todos los estudios sobre bandas características en moléculas complejas se limitan a tratar de conocer experimentalmente la intensidad, para luego poder relacionarla con factores estructurales y así poder deducir alguna información sobre la distribución electrónica del enlace en cuestión.

Los efectos estructurales que suelen tomarse en consideración son del tipo de los efectos inductivo, mesómero (o de resonancia), estérico, etc.. Estos efectos no son independientes unos de otros, pero en una primera aproximación pueden considerarse como tales. Para que esta

aproximación sea correcta es conveniente el estudio en series homólogas de compuestos, en las que se pueda ver el cambio gradual del menor número posible de estos efectos estructurales.

En el caso de compuestos aromáticos en los que el grupo funcional esté unido directamente a un anillo sustituido, se puede estudiar la relación de la intensidad de la banda del grupo funcional y el efecto electrónico del sustituyente. Krueger y Thompson (11) encontraron que dicha relación puede venir dada mediante una ecuación del tipo de la de Hammett para las constantes de reactividad, esto es:

$$\log A = \log A_0 + \rho \sigma \quad |2|$$

donde σ es la constante de Hammett para el sustituyente en cuestión, A la intensidad integrada de la banda del compuesto y A_0 la intensidad de esa banda en el caso que el sustituyente sea hidrógeno. Esta relación se ha aplicado en el caso de derivados orto-, meta- y para- sustituidos, utilizándose las constantes de reactividad dadas por Taft (12). Los resultados obtenidos indican que la ecuación [2] interpreta con mucha mayor exactitud la variación de intensidad de las bandas del grupo funcional, cuando el segundo sustituyente se encuentra en posición para- ó meta-, que si se encuentra en posición orto-.

Otros autores (13,14) utilizan \sqrt{A} en vez del $\log A$ y $\sqrt{A_0}$ en lugar de $\log A_0$, ya que es la raíz de la

intensidad la magnitud que se relaciona directamente con la variación del momento dipolar. Cualquiera de las dos expresiones es igualmente válida como han comprobado Rao y Venkataraghavan (13).

Actualmente se considera que una ecuación del tipo

$$\log A = \log A_0 + \alpha\sigma_1 + \beta\sigma_2 \quad |3|$$

o bien en función de \sqrt{A} y $\sqrt{A_0}$, interpreta mejor los resultados experimentales, ya que relaciona la intensidad con dos de los parámetros estructurales del sustituyente (σ_1 y σ_2) como ya habían sugerido Krueger y Thompson (11) al tratar de explicar la anomalía observada al estudiar la variación de la intensidad de la banda de un grupo funcional, cuando el anillo tiene otro sustituyente en posición orto-. En este caso se obtienen buenos resultados si se estudia la dependencia de la intensidad con dos parámetros: σ_1 (constante de reactividad) y σ_2 (efectos estéricos).

Lo que hemos indicado al principio de este apartado, sobre la independencia de los distintos efectos estructurales, se cumple mejor para compuestos alifáticos que para los aromáticos. Así se obtienen buenos resultados aplicando la ecuación |2| en la que σ son ahora las constantes polares de reactividad de los sustituyentes (σ^*) dadas por Taft (12). Estas constantes constituyen una medida del efecto polar del grupo sustituyente.

Otro parámetro a considerar en estos compuestos alifáticos es el efecto inductivo de los sustituyentes. Este efecto, que tiene su origen en el distinto apareamiento de los electrones compartidos entre átomos desiguales, se propaga a lo largo de la cadena de átomos del radical. Este efecto inductivo puede ser de dos tipos: efecto inductivo estático (I_s) existente en la molécula en estado normal, y efecto inductivo dinámico (I_d) debido a un posible efecto de polarización.

La relación encontrada entre la intensidad de las bandas y el efecto inductivo es prácticamente igual a la obtenida entre la intensidad y las constantes de Taft. Este hecho es lógico ya que existe una relación lineal entre ambos parámetros (14).

Por último, hay que considerar el efecto hiperconjugativo del radical, que guarda con el efecto inductivo una relación descrita, aproximadamente, por la ecuación

$$H = a - bI \quad |4|$$

Existe efecto hiperconjugativo cuando un radical alquílico está unido a un sistema resonante o a un átomo que contenga electrones π . Si el radical alquílico es el metilo, el efecto hiperconjugativo tiene el valor máximo y este valor va disminuyendo según aumenta el número de carbonos del radical. La existencia de este efecto es la responsable de que la secuencia del poder de cesión electrónica,

que considerando sólo el efecto inductivo sería: $\text{Me} < \text{Et} < \text{i-Pr} < \text{t-Bu}$, se invierte en muchos casos, siendo entonces: $\text{Me} > \text{Et} > \text{i-Pr} > \text{t-Bu}$. Si bien algunos autores no admiten el efecto hiperconjugativo como explicación de este cambio, que consideran achacable a efectos estéricos o de otro tipo, existen bastantes hechos experimentales que prueban la existencia real del efecto de hiperconjugación. Este efecto hace disminuir la frecuencia de absorción del enlace, influye en la reactividad, etc., y produce además momentos dipolares cuya medida proporciona información sobre la hiperconjugación en moléculas saturadas.

En el caso de compuestos aromáticos es necesario asimismo, el considerar el efecto mesómero o de resonancia del anillo, que provoca una separación de carga en la molécula.

I.2. DETERMINACION DE LA INTENSIDAD

a) Fundamento del método de medida

La intensidad absoluta se define como la integral del coeficiente de absorción entre los extremos de la banda $\underline{\nu}_1$ y $\underline{\nu}_2$, esto es:

$$A = \int_{\underline{\nu}_1}^{\underline{\nu}_2} \epsilon_{\underline{\nu}} d\underline{\nu} \quad |5|$$

siendo $\epsilon_{\underline{\nu}}$ el coeficiente de extinción molar o absorptividad molar dado por:

$$\epsilon_{\underline{\nu}} = \frac{1}{c\underline{l}} \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\underline{\nu}} \quad |6|$$

donde \underline{c} es la concentración en moles por litro; \underline{l} el espesor de la célula en centímetros; $\underline{\nu}$ el número de ondas en cm^{-1} y (I_0/I) la relación entre la intensidad de la radiación monocromática incidente I_0 y la transmitida I a la frecuencia $\underline{\nu}$. Debido a que la anchura de rendija del espectrofotómetro es finita, la radiación que incide sobre la muestra no es monocromática, y lo que se mide en realidad es un coeficiente de absorción molar aparente, que puede expresarse como

$$\epsilon_{\underline{\nu}}^a = \frac{1}{c\underline{l}} \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\underline{\nu}} \quad |7|$$

siendo (T_0/T) la relación entre las intensidades reales de la radiación incidente (T_0) y transmitida (T) a la frecuencia nominal $\underline{\nu}$. De aquí se deduce que la intensidad que pue

de medirse es una intensidad aparente definida por:

$$B = \frac{1}{cl} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\nu} d\nu = \frac{B'}{cl} \quad |8|$$

donde

$$B' = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\nu} d\nu ,$$

es el área en absorbancia de la banda o absorbancia integrada. A partir de esta intensidad aparente puede calcularse la intensidad absoluta (A) como el límite de B cuando el producto cl tiende a cero

$$A = \lim_{cl \rightarrow 0} B \quad |9|$$

En esta Memoria vamos a ocuparnos de sustancias en disolución. Como es sabido, en estado líquido está prácticamente impedida la libre rotación de las moléculas y las bandas no presentan estructura fina de rotación. En este caso, si se representan los valores de B frente a cl, se obtiene una línea recta de pendiente negativa y cuya ordenada en el origen (cl→0) es precisamente el valor de la intensidad absoluta A. Ramsay (15) ha demostrado que la representación de la intensidad aparente frente a la absorbancia en el máximo, $\log(T_0/T)_{\max}$, es también una recta de pendiente negativa y cuya ordenada en el origen es también el valor A. Estudios teóricos realizados por diversos autores (16-18) sobre el método de Ramsay indican que el sistema más seguro para determinar la intensidad absoluta es medir la intensidad

aparente para distintos valores de la absorbancia en el máximo (o lo que es lo mismo, para varios valores del producto de la concentración por el espesor de la célula) y realizar la extrapolación lineal de B para $\log(T_0/T)_{\max} \rightarrow 0$.

De acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior se realizan, para cada compuesto, varios registros de la banda que interesa, con diferentes valores del producto cl. Deben utilizarse disoluciones diluídas para reducir las interacciones entre las moléculas del compuesto y para que el producto cl sea lo más pequeño posible y la extrapolación esté afectada de menor error.

Teóricamente dicha extrapolación resultaría más exacta si la intensidad aparente de las bandas se midiera a partir del espectro del compuesto en estado gaseoso, ya que las interacciones moleculares serían mínimas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en gas, al poseer la molécula rotación libre, las bandas de vibración aparecerían con estructura fina debida a esta rotación, inconveniente que se puede subsanar introduciendo un gas extraño que no absorba en la región espectral a estudiar, a la suficiente presión para impedir esta rotación libre de las moléculas del gas.

b) Métodos de medida

Como se vio en el apartado anterior (ecuación |8|), el valor de la intensidad integrada aparente, B, se

calcula a partir del valor del área de absorción de la banda. Para el cálculo de este área pueden emplearse diferentes métodos de integración.

i) Método gráfico.

En el método gráfico se representa, en escala ampliada, la absorbancia en cada punto frente al número de ondas y se mide el área encerrada por la curva mediante pesada o utilizando un planímetro, y multiplicando el valor así obtenido por el factor de escala de la representación.

A partir de estas representaciones de la absorbancia frente al número de ondas, se obtienen por lectura directa los otros parámetros característicos de la banda: $\frac{\Delta\nu_1^a}{2}$, ϵ_m^a y la frecuencia del máximo de absorción.

Este método presenta el inconveniente de que el intervalo que se puede medir es siempre finito y está limitado por las otras bandas de absorción que existan en las proximidades de la banda que se mide. En este caso habrá que realizar, como se explica en el apartado siguiente, una corrección de alas, para considerar la parte de la banda no accesible a la lectura directa.

Por otra parte, y a menos que se adopte un intervalo constante de medida, no resultan comparables las medidas obtenidas en diferentes laboratorios. En anteriores estudios realizados en nuestro laboratorio (5) se ha propuesto y adoptado el criterio de tomar como intervalo de integración

el de seis anchuras medias, tres a cada lado del máximo de la banda.

ii) Método de Ramsay.

La forma de las bandas de absorción en disolución se ajusta con bastante aproximación a una curva de Lorentz, según demostró Ramsay para algunos compuestos (15). Partiendo de esta base, el propio Ramsay desarrolló un nuevo método de cálculo simplificado en el que, la función que define el contorno de la banda es una ecuación de Cauchy, esto es:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \quad |10|$$

siendo

$$\frac{a}{b^2} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu_0} \quad |11|$$

y

$$b^2 = \Delta \nu_{\frac{1}{2}} \quad |12|$$

donde $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}$ es la anchura media de la banda.

La intensidad absoluta vendrá dada en este caso por:

$$A = \frac{1}{c l} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} d\nu \quad |13|$$

que después de integrada queda reducida a

$$A = \frac{1}{c l} \frac{\pi a}{b} \quad |14|$$

Sustituyendo ahora los valores de las constantes a y b y teniendo en cuenta que al no ser monocromática la radiación,

hay que sustituir la absorbancia verdadera por la aparente, la expresión para la intensidad será:

$$A = \frac{k}{cl} \log(T_0/T)_{\nu_0} \Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a \quad |15|$$

en donde $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$ es la anchura media aparente de la banda y k es una constante cuyos valores varían entre 1,4 y 1,6 dependiendo de que la banda se ajuste más o menos a la forma supuesta.

Si en la ecuación |15| se introduce el coeficiente de extinción molar, dado en la ecuación |7|, quedará de la forma:

$$A = k' \epsilon_m^a \Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a \quad |16|$$

de ahí que muchos autores consideren de gran interés el cálculo de estos dos parámetros: la altura en el máximo (ϵ_m^a) y la anchura media de la banda ($\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$).

La intensidad es mucho más fácil de calcular por la ecuación |16| que por la |5|, ya que para una aplicación correcta de la ecuación |5|, ν_1 y ν_2 deberían ser $+\infty$ y $-\infty$ y al no ser posible esto en la práctica, hay que fijar los límites de integración siguiendo criterios más o menos razonables como apuntábamos en el apartado anterior, y aplicar después una corrección de alas, es decir, sumarle a la intensidad calculada, la intensidad de la parte de la banda que se extiende desde ν_1 y ν_2 hasta $+\infty$ y $-\infty$ respectivamente, y que hemos eliminado. No obstante, el último método tiene el inconveniente de que ϵ_m^a y $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$ varían con la rendija es-

pectral utilizada y sería necesario realizar varias medidas para distintos valores de rendija y extrapolar los resultados a rendija espectral cero. También existe el inconveniente del valor de la constante k que varía según la forma de la banda y que puede introducir un error bastante elevado.

Se han realizado estudios posteriores a este trabajo de Ramsay por diferentes autores, como Russell y Thompson (19), Morcillo, Herranz y de la Cruz (5,20) en distintos compuestos, encontrándose diferencias bastante grandes en los valores de los parámetros obtenidos por el método simplificado de Ramsay y por estos autores a partir de las medidas de los parámetros aparentes.

Aparte del problema de la extrapolación, en el caso de realizar el espectro de una sustancia en disolución en vez de en estado gaseoso, existe el inconveniente de que las bandas de compuestos en disolución tienden muy lentamente a cero y esto da lugar a que al integrar entre unos determinados límites (ν_1 y ν_2) se cometa un error mayor al despreciar el valor de la absorción en las alas de la banda. Habrá, por tanto, que aplicar una corrección de alas que aumentará la intensidad absoluta calculada para un determinado intervalo alrededor del máximo, con el área de la banda que queda fuera de dicho intervalo. Esta corrección es verdaderamente necesaria cuando se desea conocer el valor absoluto de la intensidad, pero cuando lo que se estudia es la variación de la intensidad de una banda en una serie de compuestos aná

logos, lo que se hace corrientemente es tomar siempre el mismo intervalo de integración, con lo que los valores obtenidos son comparables, ya que la corrección de alas sería prácticamente igual en todos los compuestos, por lo que puede prescindirse de ella.

Esta corrección para el intervalo considerado de $6\Delta v_{\frac{1}{2}}$ es del orden del 5% de la intensidad calculada (5).

iii) Métodos analíticos.

Dentro de estos métodos se consideran en primer lugar los diversos métodos de integración aproximada. En estos métodos se calcula el área total como suma de las áreas de las n franjas en que se divide la curva inicial. Cada una de estas franjas se aproxima a una figura geométrica plana cuya área sea fácilmente calculable. Las diversas fórmulas de cálculo del área, difieren solamente en la figura geométrica a que se aproxima cada una de estas franjas.

En la fórmula de los trapecios se divide el área limitada por la curva f(x) en n franjas verticales de anchura $h=(b-a)/n$, siendo a y b los límites de integración, y se considera cada franja como un trapecio en el que se sustituye el arco de curva por un segmento rectilíneo. El área de ese trapecio viene dada por

$$\frac{1}{2} h \{ f[a+(i-1)h] + f(a+ih) \} \quad |17|$$

donde i se refiere al número de orden del segmento considerado.

De esta expresión |17|, extendiendo para todas las franjas, se obtiene que el área total viene dada por

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{2} \{ f(a) + 2f(a+h) + 2f(a+2h) + \dots + 2f[a+(n-1)h] + f(b) \} \quad |18|$$

Otra de las fórmulas empleadas es la del prismatoide en la que se divide el área definida por la integral $\int_a^b f(x) dx$ en solamente dos franjas verticales de anchura $h = (b-a)/2$ y se sustituye la curva f(x) por un arco de parábola que pase por los puntos $f(a)$, $f(b-a)/2$ y f(b). Resulta así que el área de la curva es:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} \{ f(a) + 4f(\frac{a+b}{2}) + f(b) \} \quad |19|$$

Esta es la fórmula que aplica el método de Simpson. Se divide el área encerrada por la curva experimental en n franjas verticales, siendo necesario en este caso que n sea un múltiplo de dos y se aplica a cada una de las franjas la fórmula |19| y se suma todas las áreas parciales obtenidas. La altura h del intervalo se puede hacer tan pequeña como se quiera, y por tanto, el valor resultante de esta fórmula para el área será más aproximado al área real que los obtenidos mediante otras fórmulas de integración aproximada. La fórmula de la que se obtiene el área en este caso, resulta ser:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} \{ f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + \dots + 2f[a+(n-2)h] + 4f[a+(n-1)h] + f(b) \} \quad |20|$$

Asímismo, puede realizarse la integración sustituyendo $f(x)$ por los n primeros términos de su desarrollo en serie de Mac Laurin o de Taylor e integrando el desarrollo, siempre que $f(x)$ admita dicho desarrollo y que a y b (límites de integración) pertenezcan al campo de convergencia de la serie.

Cualquiera de estos métodos puede utilizarse para el cálculo del área de absorción de una banda; pero, lo mismo que en el método gráfico y en el de Ramsay, existe el problema de la corrección de alas, problema que puede subsanarse describiendo el contorno de la banda por una determinada función analítica que se pueda integrar entre los límites $+\infty$ y $-\infty$. Estudios realizados por Morcillo y colaboradores (21) sobre el problema de la forma de las bandas, ponen de manifiesto que el perfil de las bandas de absorción en infrarrojo no se ajusta a una única función, sino que varía con el compuesto y con el estado físico, y que puede describirse como combinaciones (suma y producto) de funciones de Cauchy (forma Lorentz) y de Gauss, como más tarde comprobaron Young y Jones (22). Recientemente, Jones y colaboradores (23) han desarrollado un programa de cálculo para la reproducción del perfil de las bandas como combinaciones de funciones Cauchy y Gauss que facilita considerablemente el cálculo de la intensidad absoluta de las bandas de absorción.

En muchos de los trabajos realizados últimamente en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular, el cál-

culo de la intensidad integrada se está llevando a cabo mediante la utilización de un programa de cálculo desarrollado en dicho Departamento por A. Hernanz (7). Este programa, que tiene varios puntos en común con el desarrollado por Jones, tiene sobre él considerables ventajas; así, al utilizar un algoritmo de programación no lineal sin restricciones, en este caso el de los gradientes conjugados de Flecher-Reeves (24), puede utilizarse con cualquier tipo de función objetivo no lineal. Por otro lado, este algoritmo se puede considerar como el más eficiente de los que se utilizan hoy en día para casos generales. Asimismo, mientras en los programas de Jones la integración queda reducida al intervalo que se extiende entre la primera y la última medida de frecuencia experimentales de la banda, el programa IRBAND propuesto por Hernanz, toma como intervalo de integración $+\infty$ a $-\infty$, con lo que se eliminan los problemas que apuntaba Ramsay (15) acerca de la corrección de alas en las bandas de absorción.

La función utilizada en nuestro caso para reproducir el perfil de las bandas es una composición producto Cauchy-Gauss. Esta combinación de funciones tiene la ventaja de que necesita ajustar un parámetro menos que la composición suma, y si, como en nuestro caso, no son bandas simples, sino varias bandas solapadas, la reducción es de tantos parámetros como bandas-componentes consideremos. La función producto Cauchy-Gauss viene expresada por

$$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_v = \frac{x_1}{1+x_3^2(v-x_2)^2} \exp\left[-x_4^2(v-x_2)^2\right] \quad |21|$$

Si se utilizan medidas en transmitancia, la expresión de la función será:

$$T(v) = \exp\left[-\frac{x_1 \ln 10}{1+x_3^2(v-x_2)^2} \exp\left[-x_4^2(v-x_2)^2\right]\right] \quad |22|$$

Tanto en la expresión |21| como en la |22| los parámetros que se van a optimizar son x_1 , x_2 , x_3 y x_4 , definidos por:

$$x_1 = \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{v_0}$$

$$x_2 = v_0$$

$$x_3 = \frac{2}{(\Delta v_{\frac{1}{2}})_C}$$

$$x_4 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{\frac{1}{2}})_G}$$

en donde x_3 representa la contribución de la forma de Cauchy a la banda y x_4 expresa la contribución de la forma de Gauss, siendo $(\Delta v_{\frac{1}{2}})_C$ e $(\Delta v_{\frac{1}{2}})_G$ las anchuras medias respectivas.

En nuestro caso la banda de absorción posee un perfil irregular, lo que obliga a considerar varias bandas-componentes (cada una de ellas composición producto Cauchy-Gauss), cuya envolvente suma nos reproduzca la banda experimental.

Así, en este trabajo, la expresión utilizada para el cálculo de la intensidad es:

$$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_v = \sum_{i=1}^n \frac{x_{1i}}{1+x_{3i}^2(v-x_{2i})^2} \exp\left[-x_{4i}^2(v-x_{2i})^2\right] \quad |23|$$

siendo \underline{n} el número de bandas-componentes y \underline{x}_{1i} , \underline{x}_{2i} , \underline{x}_{3i} y \underline{x}_{4i} los parámetros antes definidos para cada una de estas \underline{n} componentes.

También podemos calcular el porcentaje Cauchy o Gauss de cada banda de la forma

$$P_C = \frac{x_3}{x_4+x_3} \cdot 100$$

para el porcentaje Cauchy, y

$$P_G = \frac{x_4}{x_4+x_3} \cdot 100$$

para el de Gauss.

A partir de valores iniciales aproximados de los parámetros y por un proceso iterativo, el programa IRBAND optimiza dichos parámetros por el método de mínimos cuadrados. Una vez obtenido estos parámetros optimizados, se pasa a la integración de la función. La integral de la función |21|

$$B' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_1}{1+x_3^2(v-x_2)^2} \exp\left[-x_4^2(v-x_2)^2\right] dv \quad |24|$$

mediante un cambio de variable

$$v-x_2 = v_C \quad |25|$$

puede ponerse en la forma

$$\begin{aligned}
 B' &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_1}{1+x_3^2 v_C^2} \exp \left[-x_4^2 v_C^2 \right] dv_C = \\
 &= 2 \frac{x_1}{x_3^2} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-x_4^2 v_C^2)}{\frac{1}{x_3^2} + v_C^2} dv_C
 \end{aligned}$$

El valor de esta integral definida viene dado en la referencia (25) y resulta ser

$$B' = \frac{x_1}{x_3} \left[1 - \text{fer} \frac{x_4}{x_3} \right] \pi \exp \left(\frac{x_4}{x_3} \right)^2 \quad |26|$$

en donde fer es la llamada función de error en estadística, cuyo valor viene dado por:

$$\text{fer}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \quad |27|$$

La expresión |26| tiene validez para valores de los parámetros x_3 y x_4 tales que:

$$x_3 > 0 \quad \text{y} \quad x_4 < \frac{\pi}{4} \quad |28|$$

según se advierte en la referencia (25).

Si la función que se utiliza es la |23| basta con sumar las integrales de cada una de las bandas-componentes.

Una vez conocida B' y según |8|, podremos calcular B y a partir de ella y según la ecuación |9| el valor de la intensidad integrada absoluta de la banda A.

Asímismo, el programa IRBAND para el cálculo

de las intensidades de las bandas de absorción descrito en (7), lleva incorporada una rutina que hace posible el obtener la representación gráfica de la función ajustada y los puntos experimentales, y así comprobar la bondad del ajuste.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. INSTRUMENTACION

Para el registro de los espectros se ha utilizado un espectrofotómetro PERKIN-ELMER, modelo 580, de doble rayo. La zona del espectro registrada abarca desde 3600 a 3160 cm^{-1} variando según el tipo de amina considerada. En este intervalo la escala de abcisas es lineal en cm^{-1} y la de ordenadas lo es en % de transmitancia.

Para controlar las variables de operación del espectrofotómetro, se ha utilizado un ordenador INTERDATA, modelo 6/16. La entrada y salida de datos del ordenador se realiza por medio de un teletipo TELETYPE, modelo ASR-33.

Las lecturas puntuales de transmitancia o absorbancia se realizan a intervalos de 1 cm^{-1} a lo largo de todo el espectro. Los datos así obtenidos son los que se usan en el método de integración utilizado o en el programa de cálculo IRBAND descrito en (7), para ajustar una función de distribución al perfil de la banda y obtener así la intensidad integrada de la banda de absorción.

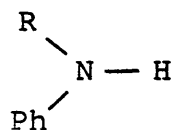
El programa de cálculo IRBAND se ha procesado en un ordenador UNIVAC, sistema 1110/8 (Centro de Cálculo

de la J.E.N.). Se ha utilizado también el trazador de curvas CALCOMP de la J.E.N. para obtener los registros gráficos de las funciones ajustadas en cada caso.

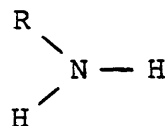
II.2. PRODUCTOS Y CELULAS

En el trabajo expuesto en la presente Memoria se ha llevado a cabo un estudio de tres series de compuestos orgánicos, que incluyen en su estructura molecular el grupo funcional amino, esto es, enlaces N-H. Estas tres series son:

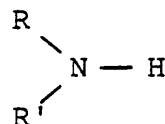
Anilinas N-sustituídas



Alquilaminas



Dialquilaminas



Las anilinas utilizadas proceden de la firma comercial FLUKA A.G. Chemische Fabrik Buchs. S.G. (Suiza), salvo la N-propil-anilina que es de la casa EASTMAN-KODAK (U.S.A.). Los espectros infrarrojos de estas sustancias puras se han registrado en la región de 4000 a 600 cm^{-1} . Estos espectros coinciden con los encontrados en la bibliografía (26,27). Se han incluido en esta Memoria la reproducción gráfica del espectro de la N-Etilanilina que no se ha encontrado en la bibliografía consultada (Fig. 1 del Apéndice). La pureza, comprobada por cromatografía de gases, está comprendida entre un 98 y un 99%, siendo la impureza presente más importante la anilina N,N-disustituída por el radical

alquílico correspondiente, que no interfiere en la zona del espectro correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace N-H, por no poseer este grupo funcional. En algunos casos puede quedar también una pequeña porción de anilina sin sustituir, pero dada la poca absorción de la tensión del enlace N-H y la pequeña proporción en que estaría presente este compuesto, no es de esperar que su banda distorsione la correspondiente a la anilina que se pretende medir.

Todas las aminas alifáticas primarias estudiadas proceden de la firma FLUKA. Los espectros infrarrojos de estas sustancias puras, registrados desde 4000 a 600 cm^{-1} y que no se han encontrado en trabajos previos, pueden verse en las Figuras 2 y 3 del Apéndice. Su pureza es de un 99,5% aproximadamente, siendo las aminas secundaria y terciaria correspondientes las impurezas más importantes en este caso.

En cuanto a las aminas alifáticas secundarias son también de la casa FLUKA, excepto la Etil-butilamina que procede de la firma ALDRICH Chemical Company (U.S.A.). El registro de la zona de 4000 a 600 cm^{-1} de los espectros infrarrojos de los productos que no aparecen en la bibliografía previa se presentan en las Figuras 4 a 8 del Apéndice, así como las condiciones experimentales de trabajo. Su pureza está comprendida entre el 99 y el 99,5% y las sustancias

extrañas presentes son las aminas primaria y terciaria correspondientes.

Como disolvente se ha empleado tetracloruro de carbono MERCK, UVASOL, especial para espectroscopía. Su espectro infrarrojo coincide asimismo con el dado en la bibliografía para el compuesto puro (27,28).

Debido a la poca intensidad de la banda de absorción de la vibración de tensión del enlace N-H, sobre todo en el caso de las aminas secundarias y con objeto de poder utilizar disoluciones poco concentradas, se han construido varias parejas de células de espesores comprendidos entre 10 y 50 mm, para las aminas alifáticas secundarias y primarias y entre 4 y 20 mm para las anilinas.

Los separadores son de plomo en las células de espesores menores de 10 mm y se unen a las ventanas de bromuro potásico mediante una amalgama de mercurio. Para las células de mayor espesor se pensó en un principio en utilizar separadores de latón. La célula se cerraba entonces mediante sendas láminas muy finas de goma virgen que se intercalaban entre las ventanas de bromuro potásico y el separador. Se observó entonces que en las células con este segundo tipo de separador, la disolución tomaba un ligero color azul y que aparecía un precipitado producto de una interacción amina-tetracloruro de carbono, observándose asimismo, que la aparición de este precipitado era más rápida

que si la disolución se mantenía en un recipiente de vidrio. Por otra parte la aparición de una banda de absorción debida a tensiones de los enlaces C-H, más intensa que la que correspondería a la amina registrada, hizo pensar que la disolución atacaba en alguna medida a las almohadillas de goma virgen, como se comprobó posteriormente.

Se probaron entonces diversos pegamentos animales, sin ningún resultado positivo, debido a que todos ellos poseen bandas más o menos intensas en la región de 3500 a 3300 cm^{-1} que solaparían con la banda de tensión del enlace N-H de los compuestos estudiados en este trabajo, de pasar a la disolución o absorberse en alguna medida en los cristales dicho pegamento.

Por todo ello, se ha preferido el teflón como material para construir los separadores. En este caso la célula se ha cerrado mediante dos juntas tóricas de nitrilo colocadas entre el separador y las ventanas. Estos materiales (teflón y nitrilo) son insolubles en los productos utilizados y por lo tanto no interfieren en la obtención del espectro de las aminas, como se ha comprobado experimentalmente.

La concentración de las disoluciones empleadas ha estado comprendida entre $1 \cdot 10^{-2}$ y $3 \cdot 10^{-2}$ moles/litro. El espectro debe registrarse con disolución muy reciente, ya que como advierten Russell y Thompson en un trabajo anterior (29), en el tetracloruro de carbono, ciertas aminas

que si la disolución se mantenía en un recipiente de vidrio. Por otra parte la aparición de una banda de absorción debida a tensiones de los enlaces C-H, más intensa que la que correspondería a la amina registrada, hizo pensar que la disolución atacaba en alguna medida a las almohadillas de goma virgen, como se comprobó posteriormente.

Se probaron entonces diversos pegamentos animales, sin ningún resultado positivo, debido a que todos ellos poseen bandas más o menos intensas en la región de 3500 a 3300 cm^{-1} que solaparían con la banda de tensión del enlace N-H de los compuestos estudiados en este trabajo, de pasar a la disolución o absorberse en alguna medida en los cristales dicho pegamento.

Por todo ello, se ha preferido el teflón como material para construir los separadores. En este caso la célula se ha cerrado mediante dos juntas tóricas de nitrilo colocadas entre el separador y las ventanas. Estos materiales (teflón y nitrilo) son insolubles en los productos utilizados y por lo tanto no interfieren en la obtención del espectro de las aminas, como se ha comprobado experimentalmente.

La concentración de las disoluciones empleadas ha estado comprendida entre $1 \cdot 10^{-2}$ y $3 \cdot 10^{-2}$ moles/litro. El espectro debe registrarse con disolución muy reciente, ya que como advierten Russell y Thompson en un trabajo anterior (29), en el tetracloruro de carbono, ciertas aminas

sufren una reacción química que interfiere en la obtención del espectro en la zona de 3500 a 3100 cm^{-1} . Esta reacción se acelera al poner el líquido en contacto con latón, como ya se apuntaba más arriba. La reacción se hace patente por la aparición de un producto sólido de aspecto gelatinoso (en algunos casos cristalino) de color blanco y que permanece en suspensión en la parte superior del líquido.

Se ha seguido esta reacción en algunas aminas y se expone como ejemplo de la variación del espectro infrarrojo el caso de la dipropilamina. Se ha recogido, por evaporación del disolvente, el producto formado y su espectro se muestra en la Figura II.1 acompañado por el del tetracloruro y el de la amina correspondiente.

Hay considerables evidencias cualitativas de que las aminas pueden interaccionar con los halogenuros del metano (30-34). En estos trabajos se da como causa de esta interacción el que el tetracloruro de carbono (u otros derivados halogenados del metano), actúan por medio del halógeno, como aceptores de electrones. Existen estudios de distintos autores sobre varias aminas: Fischer (35) y Bellamy y Hallan (36) estudian la anilina y advierten que la asociación que pueda existir entre ella y el tetracloruro es bastante débil, pero Richards y Walker (37), en la N-butilamina observan una considerable reducción de intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace N-H, tanto simétrica como antisimétrica. Estos

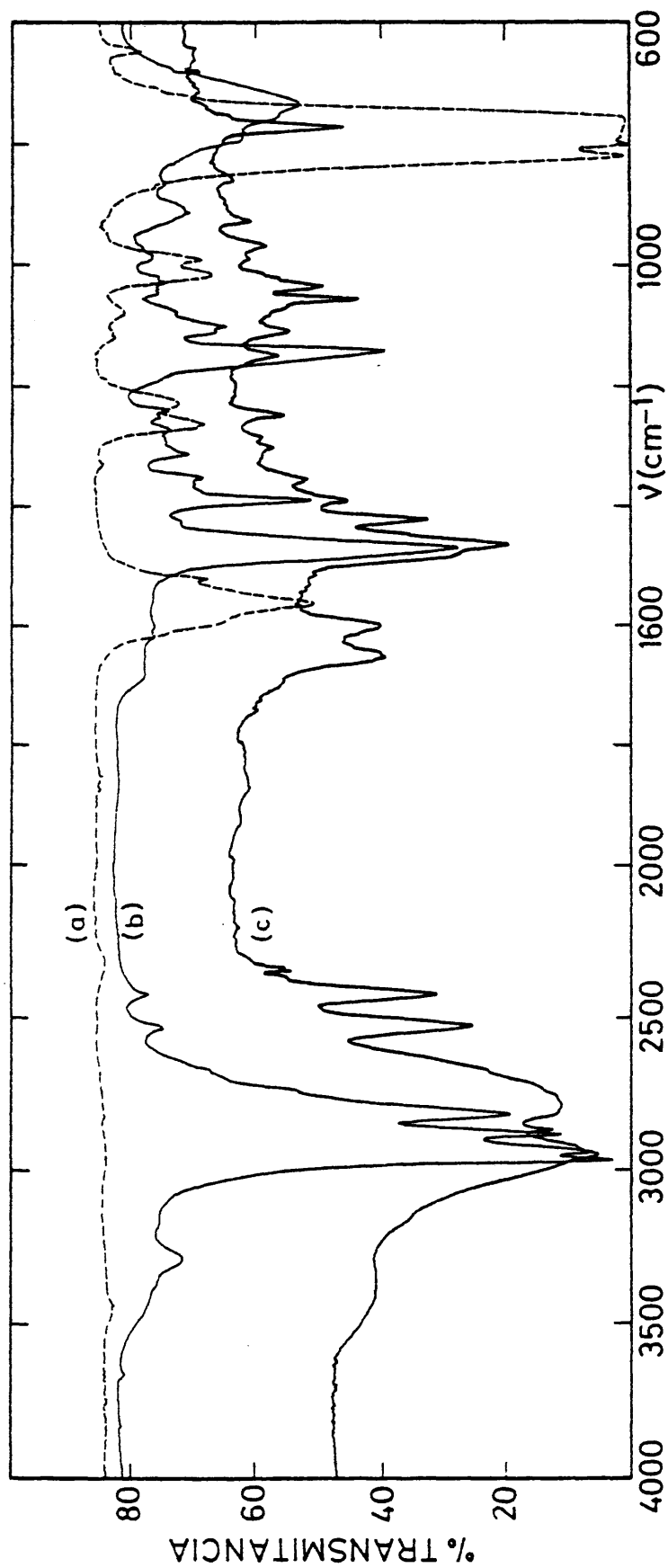


FIG. II.1.1.- Registro gráfico de los espectros de: a) película de CCl_4 ;
b) película de dipropilamina y c) producto de la reacción
en pastilla de KBr.

dos trabajos parecen confirmar la idea de que la asociación ocurra por la captación por parte del tetracloruro de carbono del par electrónico solitario del nitrógeno de la amina, ya que en la anilina, en la que la aproximación del disolvente al par electrónico está más impedida, la interacción es menor. Un estudio posterior de Sharpe y Walker (38) trata este problema por medio de medidas del momento dipolar del enlace N-H. Las conclusiones de todos estos trabajos están de acuerdo con nuestras experiencias; así encontramos que la interacción es mayor en las aminas primarias que en las secundarias, en las que el impedimento estérico es mayor, y mayor que en las anilinas en las que el carácter básico es más bajo.

No obstante en el espectro del producto sólido de la reacción (Fig. II-1), se observa la aparición de dos bandas en el intervalo de 1700 a 1600 cm^{-1} , que podrían corresponder a la tensión C=O y a la flexión N-H de una amida sólida, lo que hace suponer que la interacción no debe ser tan simple como proponen estos autores. En el apartado que en esta Memoria se dedicará a exponer las conclusiones de este trabajo, se dará una posible explicación a este fenómeno.

No ha sido posible emplear otros disolventes, como ciclohexano o n-hexano, ya que en la zona espectral en que aparecen las bandas debidas a la vibración de tensión del enlace N-H y, en las condiciones experimentales utilizadas, el espectro de estos disolventes interfiere de manera notable con el de las aminas.

II.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La zona espectral estudiada en el presente trabajo es muy compleja. En ella aparecen las bandas de absorción de las vibraciones de tensión de los grupos funcionales -NH_2 y NH . Estas bandas tienen un contorno irregular, debido por una parte al solapamiento con otras bandas de absorción cercanas, y por otra, a la existencia de diversos hombros, tanto en sus alas de frecuencias altas como de frecuencias bajas, atribuibles a la presencia de enlaces de hidrógeno y de los distintos isómeros rotacionales. Por este motivo, se ha creído interesante hacer un repaso de la bibliografía existente sobre asignación de frecuencias en la zona del espectro estudiada para estos compuestos, aunque el estudio de las frecuencias no sea el objeto directo del trabajo presentado en esta Memoria.

Existen diversos trabajos en los que se hace la asignación de las bandas, cuya frecuencia está comprendida entre 3500 y 3000 cm^{-1} , a los diferentes tipos de vibraciones de las moléculas estudiadas. Así Cleaves y Plyter (39) estudian el espectro infrarrojo de la metilamina en estado gaseoso; asignando las frecuencias de las distintas vibraciones de tensión, comprueban los resultados obtenidos mediante el estudio del espectro Raman del compuesto. También Bellanato, Sardiña y Barcelo registran los espectros infrarrojos de la metil y dimetilamina (40) y más tarde asignan las distintas bandas de absorción (41) basándose

para ello en las medidas ya conocidas de los ángulos y distancias de enlace de estos dos compuestos.

Estudiando los espectros infrarrojos de numerosas aminas primarias, diversos autores (11,42,43) encuentran una expresión matemática que relaciona las frecuencias de absorción de las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del grupo -NH_2 . En un estudio realizado por Richards (44), se dan los valores de las constantes de fuerza del enlace N-H en diversos tipos de compuestos, calculados a partir de las medidas de las frecuencias de las bandas de absorción de las tensiones N-H en diferentes aminas. Como era de esperar por los valores de las frecuencias a que absorbe cada tipo de compuesto, la constante de fuerza es mayor en el caso de las anilinas que en las aminas alifáticas primarias y secundarias.

Existen también trabajos en los que se estudia la autoasociación de las aminas mediante enlaces de hidrógeno. Sus autores suponen la presencia de especies asociadas, basándose en los desplazamientos de frecuencia y desdoblamientos que sufren en algunos casos las bandas de tensión N-H. Esta suposición se confirma por la variación con la concentración y con la temperatura de las intensidades relativas de la banda asignada a una vibración de tensión N-H de una molécula libre y la asignada a una tensión del mismo enlace en una molécula asociada. Esta últi-

ma banda aparece a 50 ó 60 cm^{-1} por debajo de la frecuencia del máximo de la banda que se asigna a la vibración de tensión N-H en moléculas de amina libre.

Así, Berthomieu y Sandorfy (45) asignan las bandas que aparecen en la zona de 3250 a 3350 cm^{-1} del espectro infrarrojo a las vibraciones de tensión del enlace N-H en aminas secundarias libres y asociadas. Miden también las frecuencias del primer sobretono y estudian la anarmonicidad de esta vibración. Más tarde, Bernard-Houplain y Sandorfy (46) estudiaron el equilibrio de autoasociación en el caso de la dimetilamina y su desplazamiento con la concentración y la temperatura. En su trabajo estudian las bandas que aparecen a 3360 y 3307 cm^{-1} , que asignan a las vibraciones de tensión del enlace N-H en amina libre y asociada, respectivamente. Estudian asimismo las zonas espectrales en que aparecen los dos primeros sobretonos de estas vibraciones fundamentales, 6594 y 9589 cm^{-1} , respectivamente. Estudiando estas zonas del espectro infrarrojo deducen la existencia de dos especies asociadas en las disoluciones de la amina. Los autores suponen que en las aminas líquidas existen principalmente monómero y dímero y en muy pequeña proporción trímero, contrariamente a lo observado por ellos mismos en el caso de los alcoholes (47) en los que la especie predominante es la de un polímero de alto número de unidades monoméricas. Estos estudios confirman la suposición de autoasociación en dimetilamina apuntada anterior-

mente en los estudios de Wolff y Gamer (48).

También está en la misma línea de trabajo el estudio llevado a cabo por Perrier-Datin, Saumagne y Josien (49) sobre algunas de las N-alquilanilinas. En él los autores observan la influencia del disolvente, la concentración y la temperatura en la autoasociación de las anilinas. En este trabajo se asigna también el hombro que aparece en el ala de altas frecuencias de la banda de tensión N-H en el caso de la N-etil y de la N-isopropilanilina a la vibración de tensión del enlace N-H perteneciente a un posible isómero rotacional de estos compuestos, hecho que ya había sido estudiado por Oki y Mutai (50).

Así mismo, Zhukova y Shman'ko mediante el estudio de las variaciones que experimenta la frecuencia (51) y la intensidad (52) de las bandas simétrica y antisimétrica de varias aminas primarias en distintos disolventes, deducen que las aminas primarias alifáticas se asocian para formar polímeros utilizando sólo un enlace de hidrógeno (asociación 1:1), mientras que las aminas primarias aromáticas utilizan dos enlaces (asociación 1:2).

Bellamy y Pace (53), en un trabajo reciente, estudian el efecto que tienen estas autoasociaciones en la frecuencia y complejidad de la banda de tensión de los enlaces N-H en anilinas sustituidas. A partir de los desplazamientos de la frecuencia en los espectros de estos compuestos y de sus derivados monodeuterados, calculan la

fuerza y características de la asociación.

Existen también estudios de las asociaciones del grupo amino utilizando otras técnicas espectroscópicas. Los más destacados están realizados utilizando la Resonancia Magnética Nuclear (54-58), en los que se dan relaciones entre las cantidades de monómero y dímero presentes en los distintos tipos de compuestos que contienen el grupo funcional amino.

Como ya queda apuntado anteriormente, existen evidencias espectroscópicas suficientes para asegurar la existencia de isomería rotacional en el tipo de compuestos estudiados en el trabajo expuesto en la presente Memoria. Diversos autores se han dedicado al estudio espectroscópico de los diferentes isómeros rotacionales de las aminas. Así, Oki y Mutai (50) estudian los posibles isómeros rotacionales de la N-etil y N-isopropilanolina, asignándoles las bandas que aparecen a $3445,2$ y $3421,4\text{ cm}^{-1}$ para el primer caso y $3420,5$ y $3394,5\text{ cm}^{-1}$ para el segundo. Calculan la intensidad integrada de las dos bandas, así como las anchuras medias respectivas, mediante el método de Ramsay (15).

Más tarde, Verma (59) estudia la isomería rotacional en la dietilamina en diversos estados físicos, así como en distintos disolventes y a distintas temperaturas y propone la estructura de seis posibles isómeros para esta amina. También Wolff y Gamer (60) estudian la dietilamina

mento que experimenta la intensidad de la banda de la tensión N-H cuando tiene en su entorno molecular un anillo bencénico, como es el caso de las anilinas.

En los trabajos de Wulf y Liddel (65) se mide la intensidad del primer sobretono de la banda de tensión N-H en aminas, amidas y compuestos heterocíclicos. Los autores estudian las variaciones de intensidad existentes entre las bandas de los distintos compuestos y sugieren que éstas pueden ser utilizadas para determinaciones cuantitativas de grupos N-H.

Richards y Burton (66) determinaron las intensidades de la banda de absorción del grupo N-H en la N-metil-anilina, N-etilanilina y N,N-difenilamina, y Oki y Mutai (50) en un trabajo posterior determinan la intensidad de esta banda en la N-metil, N-etil y N-isopropilanilina.

Mediante la técnica de integración gráfica, Russell y Thompson (29) determinan la intensidad integrada, anchura media y coeficiente de extinción de algunas aminas secundarias, anilinas y anilidas. Si bien en este trabajo se estudian algunos de los compuestos incluidos en esta Memoria, los datos no son comparables de forma absoluta con los nuestros, debido a las distintas condiciones experimentales (disolvente, concentraciones, estado físico del compuesto, etc.) utilizados en su trabajo y en el que aquí se expone. Esta diferencia es más notable en el caso de las

dialquilaminas, para todas las cuales dichos autores dan valores de intensidad iguales, no incluyendo datos de anchura media ni de coeficiente de extinción. Estos autores comprueban para distintos tipos de compuestos la relación directa que existe entre la intensidad de la banda de absorción que provoca la vibración de tensión de un enlace, y el momento dipolar de dicho enlace.

Barr y Haszeldine (67) en la misma serie de Estudios en Espectroscopía que los autores anteriores, estudian el espectro infrarrojo de la dimetil y dietilamina, así como el de sus trifluor derivados. Advierten también lo extremadamente débiles que son las bandas de tensión del grupo amino en las dos aminas, intensidad que aumenta en el caso de los trifluor derivados. Las medidas están hechas en estado gaseoso y los autores consideran que los resultados obtenidos para el coeficiente de extinción son más precisos que los obtenidos para la intensidad integrada.

También por medio del coeficiente de extinción Wolff y Gamer (48) calculan las constantes de equilibrio y la variación de entalpía en la formación de enlace de hidrógeno en la dimetilamina en disoluciones de tetracloruro de carbono y n-hexano. Sus datos han sido obtenidos a distintas concentraciones y a distintas temperaturas (de -80° a 20°C).

En la misma línea de trabajo, estos autores

publicaron posteriormente un estudio (60) sobre la dietilamina en las mismas condiciones experimentales. En este trabajo estudian además el equilibrio entre los isómeros rotacionales observables por espectroscopía infrarroja.

En cuanto a las anilinas, aparecen en la bibliografía diferentes trabajos sobre la influencia que en la intensidad de la banda de absorción tienen los diferentes sustituyentes que pueden existir en el anillo aromático. Diversos autores estudian esta influencia en anilinas orto-, meta- y para- sustituidas, viendo la relación entre la intensidad y las constantes σ de Hammett (68) y la frecuencia de vibración con estas mismas constantes (69).

Asímismo, existen estudios tendentes a aclarar el efecto que produce el núcleo aromático en las intensidades de la banda de absorción del enlace N-H. Los trabajos llevados a cabo por Mason (70), Elliot y Mason (71) y Orville-Thomas, Parsons y Ogden (72) ponen de manifiesto esta influencia. La tendencia a la deslocalización aumenta el carácter s del orbital 1s del átomo de hidrógeno y del orbital híbrido 2s-2p del átomo de nitrógeno. Esto hace que aumente la fuerza y el carácter polar del enlace N-H. Estos cambios producen un aumento en las intensidades y frecuencias de la banda de absorción en sistemas aromáticos sobre los valores de las aminas alifáticas. Como es sabido, para formar los enlaces, el átomo de nitrógeno utiliza prácticamente orbitales híbridos sp³ en las aminas alifá-

ticas, pero, en cambio, utiliza orbitales híbridos sp² en las aminas aromáticas. Este aumento del carácter s de los orbitales híbridos hace que el enlace σ en aminas aromáticas se acorte y se haga más fuerte y esto se refleja en la frecuencia y la intensidad de la vibración de tensión del enlace N-H.

En el trabajo de Orville-Thomas y col. (72), se discute también las causas por las que la banda correspondiente a la vibración de tensión simétrica de las aminas primarias debe ser más intensa que la correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica.

En las Figuras II-2 a II-4 puede verse, ampliada, la zona del espectro comprendida entre 3600 y 3300 cm^{-1} , correspondiente a las bandas de tensión N-H, de algunas de las anilinas estudiadas, en disolución de CCl_4 . Como puede observarse, comparando los espectros correspondientes a una anilina pura y a esta misma anilina en disolución, la frecuencia a que aparecen las bandas de absorción de la disolución es considerablemente mayor que la de la anilina pura. Este aumento en la frecuencia de la banda de absorción varía de 30 a 60 cm^{-1} , según la anilina considerada. El desplazamiento de frecuencia es debido a que en estado puro lo que en realidad se está midiendo es la frecuencia de la vibración de tensión del grupo N-H perteneciente a las moléculas de anilina que están asociadas mediante enlaces de hidrógeno. Como ya fue observado por diversos autores (51-58), en estado puro existen las especies asociadas en mayor proporción que la anilina libre. En la disolución esta proporción cambia, y la banda se desplaza hacia más altas frecuencias debido a que es la anilina libre la que es especie dominante y la pequeña proporción que pueda quedar asociada no es observable en el espectro.

Las concentraciones de las disoluciones se han elegido de forma que las absorbancias en el máximo de las bandas estén repartidas en el intervalo comprendido entre 0,2 y 0,8, ya que es en este intervalo de absorbancia en el

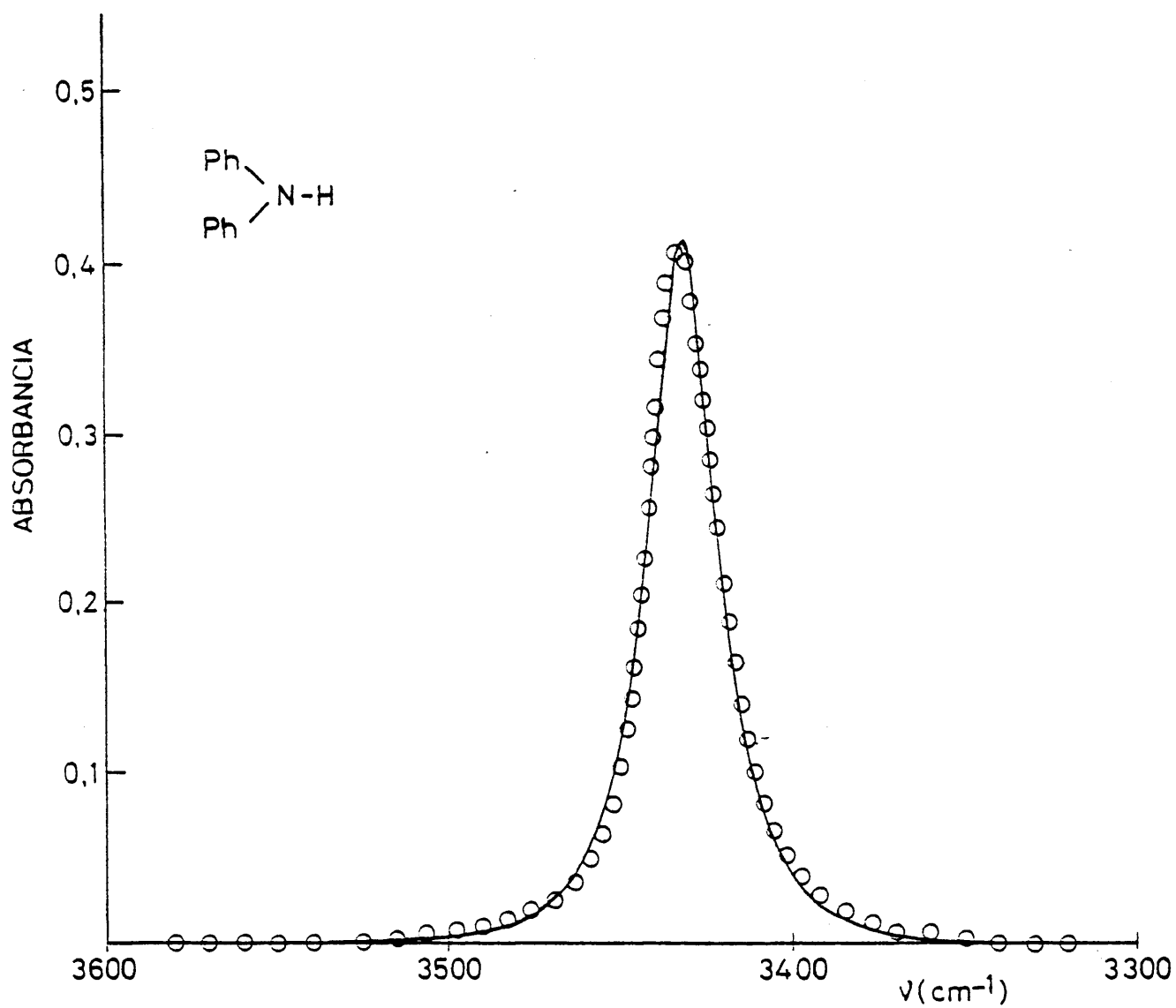


FIG. II-2. Espectro infrarrojo (zona de 3600-3300 cm^{-1}) de la difenilamina ($c_l=0,707 \times 10^{-2}$ moles. $\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{cm}$).

○ Puntos experimentales.

— Función estadística ajustada.

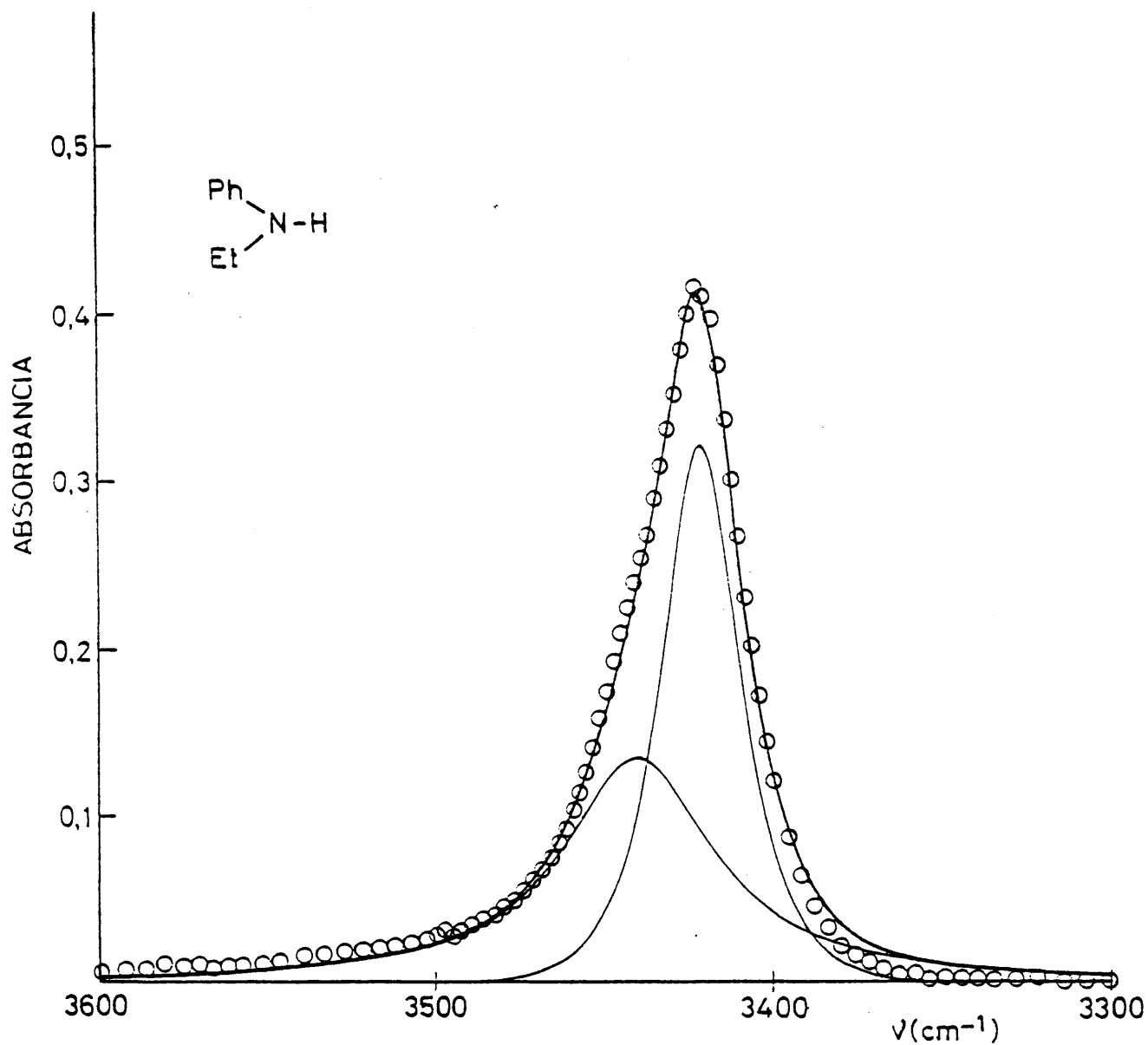


FIG. II-3. Espectro infrarrojo (zona de 3600-3300 cm^{-1}) de la N-etilanilina ($c_l = 0,765 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{cm}$).

○ Puntos experimentales.

— Funciones estadísticas ajustadas.

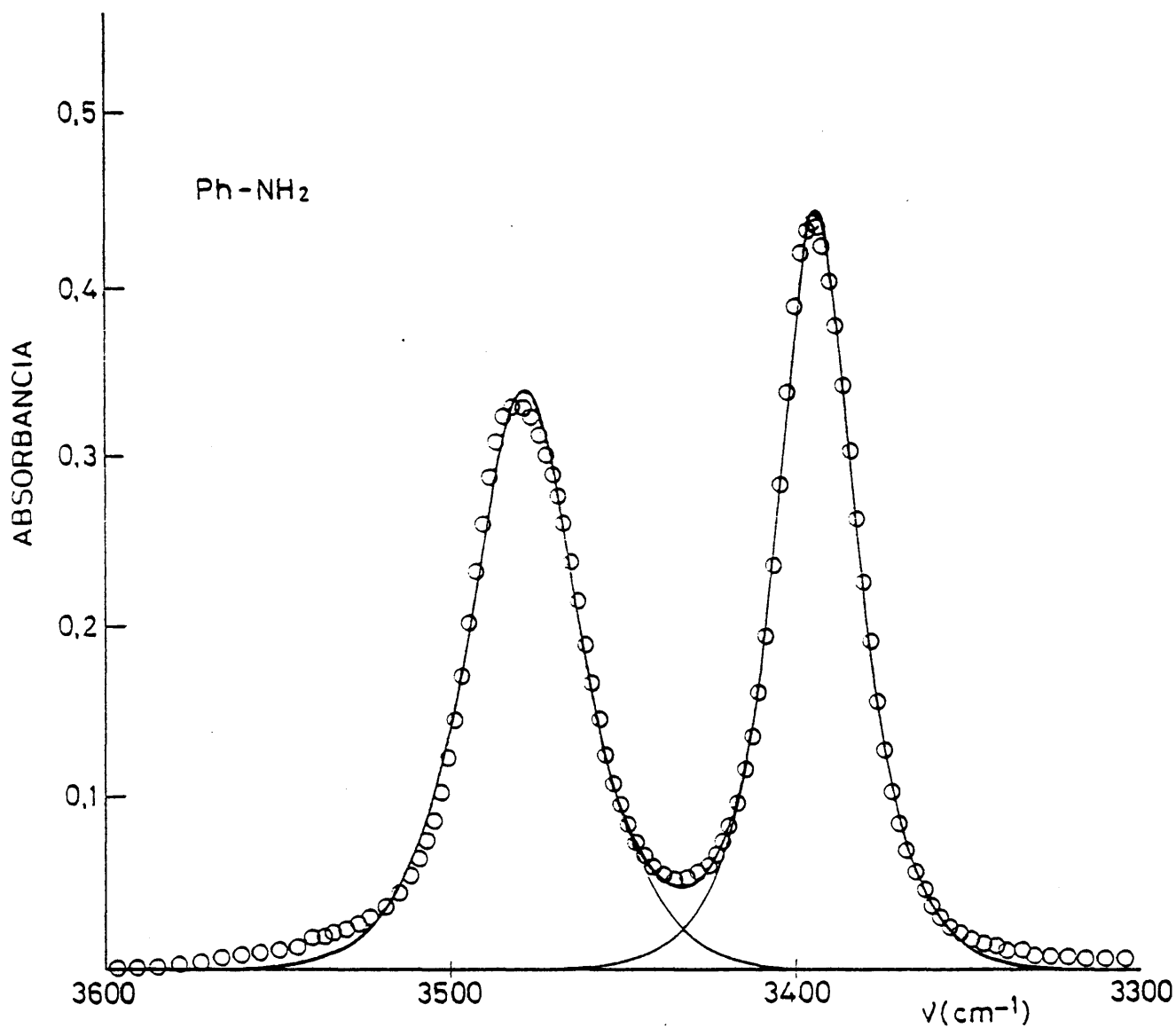


FIG. II-4. Espectro infrarrojo (zona 3600-3300 cm^{-1}) de la anilina ($\underline{cl}=1,113 \times 10^{-1}$ moles. $\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{cm}$).

○ Puntos experimentales.

— Funciones estadísticas ajustadas.

que las medidas experimentales están afectadas de menor error.

Para el registro de los espectros infrarrojos de estas disoluciones, se han empleado parejas de células de igual espesor, utilizando una de ellas como referencia, llena con tetracloruro de carbono puro, para compensar la absorción debida al CCl_4 de la disolución. Para cada compuesto se han realizado varios registros correspondientes a varios valores del producto cl. Los registros se han hecho en transmitancia, con una ampliación de la escala de ordenadas de 20X y unas condiciones de trabajo que para el modelo PERKIN-ELMER 580 significan una resolución de 2 cm^{-1} y un tiempo de barrido para este intervalo de frecuencias de 24 minutos, por cada registro.

Mediante el ordenador INTERDATA 6/16 adaptado al espectrómetro a través de una interfase y utilizando el programa SPEC 580 preparado por PERKIN-ELMER, se han realizado las medidas puntuales de transmitancia a intervalos de 1 cm^{-1} . Todas las medidas se han hecho sobre espectros de disoluciones muy recientes, ya que el aspecto de la banda de absorción varía con el tiempo.

En el caso de las anilinas, se han utilizado tres de los métodos de integración expuestos en el apartado I.2. de la presente Memoria. Estos métodos han sido el de integración gráfica, para lo que se ha representado la ab-

sorbancia, $\log(T_0/T)$ en cada punto, frente al número de ondas, en cm^{-1} , usando una escala ampliada: 100 cm por unidad de absorbancia y 2 cm por cada 10 cm^{-1} . En esta representación gráfica de la banda de absorción se obtienen, mediante lectura directa, tres parámetros fundamentales: frecuencia en el máximo de absorción, anchura media y coeficiente de extinción, para cada uno de los registros realizados en cada compuesto. Utilizando un planímetro se mide el área encerrada por la curva, que multiplicada por 0,05 (factor de escala de la representación) resulta ser el área de absorbancia de la banda, para cada uno de los espectros a determinados valores del producto cl . Los límites de medida del área de la banda han sido los resultantes de considerar a cada lado del máximo de absorción tres anchuras medias de dicha banda. Al valor del área así obtenida se le ha aplicado la corrección de alas del 5%, según el criterio expuesto en el apartado I.2.

El segundo método de integración utilizado ha sido el de la fórmula de Simpson. Para la aplicación de esta fórmula se han fijado los mismos límites que en el caso anterior, esto es, tres anchuras medias de la banda a cada lado del máximo de absorción. La altura de los intervalos en que se ha dividido el área total ha sido de 1 cm^{-1} . Al valor resultante se le ha aplicado, también, la corrección de alas del 5%. De todos los métodos de integración aproximada se ha escogido el de Simpson por ser con

el que se obtiene un valor del área más cercano al real.

Por último, se ha utilizado el programa de cálculo IRBAND, mediante el que se ajusta una función de distribución producto Cauchy-Gauss al perfil de la banda y a partir de los parámetros de la función ajustada calcula los parámetros aparentes de la banda. En las figuras II.2 a II.4 realizadas por el trazador de curvas CALCOMP del Centro de Cálculo de la JEN, se puede apreciar la función ajustada al perfil de la banda experimental por este programa de cálculo. Las lecturas puntuales del espectro se representan por puntos y la función ajustada mediante una línea continua.

En el caso de la N-etil y N-propil-anilina (Fig. II-3), se aprecia un hombro en el ala de altas frecuencias de la banda de absorción. Se comprobó que en estos casos la banda se ajustaba mejor a la suma de dos funciones de distribución, ambas producto Cauchy-Gauss, centradas a distinta frecuencia. En estos casos, y naturalmente en el de la anilina, que presenta dos bandas de absorción (Fig. II-4), se ha dibujado cada una de estas funciones ajustadas y su suma. Como se observará esta suma se ajusta con bastante precisión a la envolvente de la banda experimental.

b) Alquilaminas

Se han estudiado las siguientes alquilaminas:
 $R-NH_2$, con R: Et, n-Pr, n-Bu, i-Pr e i-Bu. Los espectros

infrarrojos de estas sustancias puras se han registrado en la zona de 4000 a 600 cm^{-1} , como puede verse en las Figuras 2 y 3 del Apéndice. Todas las amins consideradas en este apartado son líquidas y por ello los espectros se registraron con la amina entre cristales formando una película y en una célula de líquidos de 50 μm de espesor.

Debido a la existencia de dos enlaces N-H en la molécula, se producen dos vibraciones de tensión: una simétrica, en la que los dos enlaces N-H vibran en fase y otra tensión antisimétrica y que aparece a mayor frecuencia que la anterior.

Como puede observarse en estos espectros, las bandas de absorción debidas a las tensiones N-H, que aparecen a 3360 y 3280 cm^{-1} , quedan muy solapadas con un conjunto de bandas que se extiende desde 3200 cm^{-1} y que incluye a las bandas debidas a las tensiones de los enlaces C-H de las cadenas alifáticas, que aparecen hacia 2900 cm^{-1} . Es por eso, que se han ampliado los espectros de las disoluciones de estas amins en CCl_4 (Fig. II-5) registrando la zona desde 3580 a 3180 cm^{-1} . En estos registros las condiciones experimentales de trabajo han sido: ampliación de la escala de abscisas 10X, resolución 2 cm^{-1} y tiempo de barrido del intervalo 30 minutos.

La disolución de alquilaminas en CCl_4 es inestable

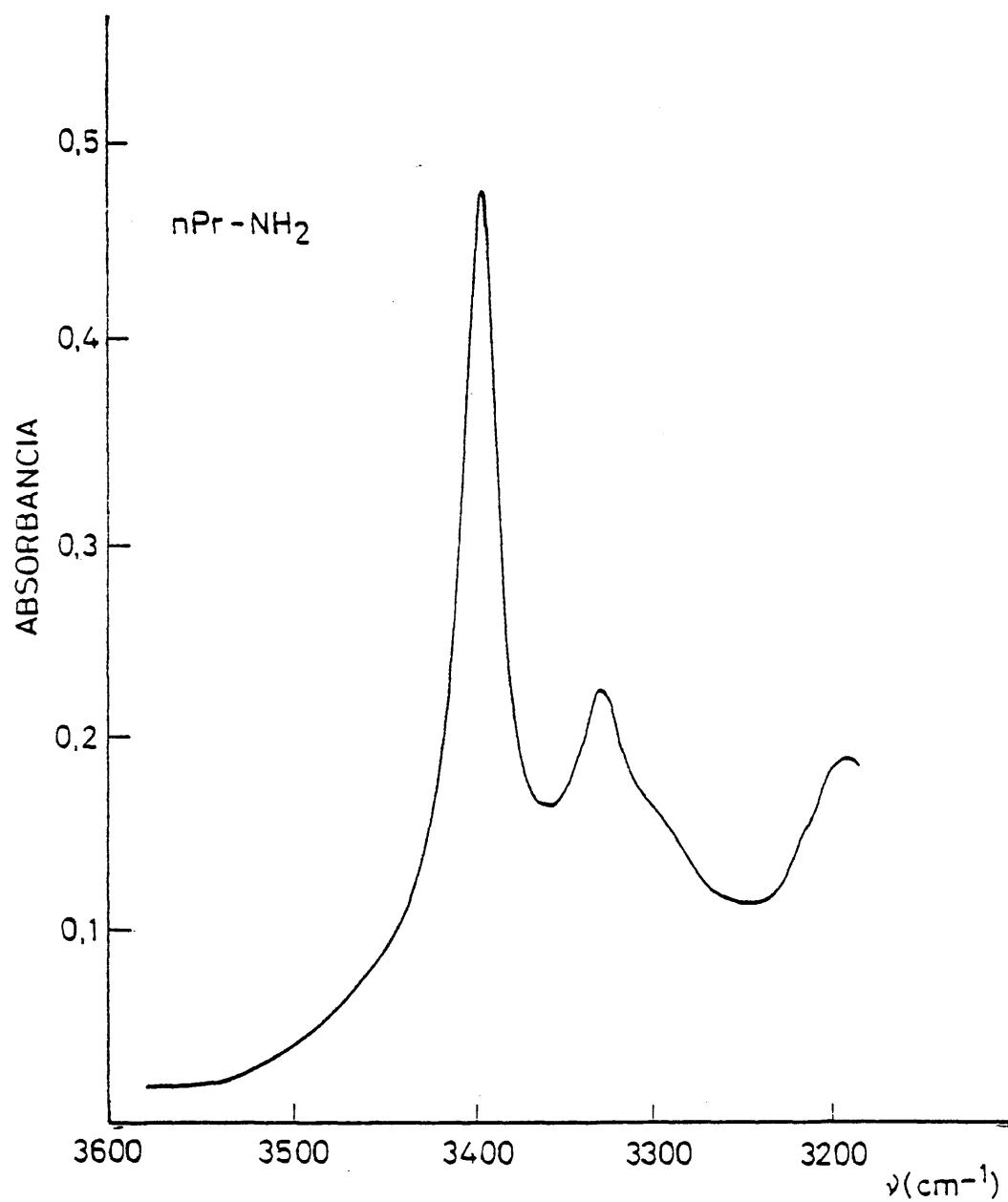


FIG. II-5. Espectro infrarrojo (zona 3600-3100 cm^{-1})
de la n-propilamina (\underline{c} _l=0,785 $\times 10^{-1}$ mol.l⁻¹.
cm).

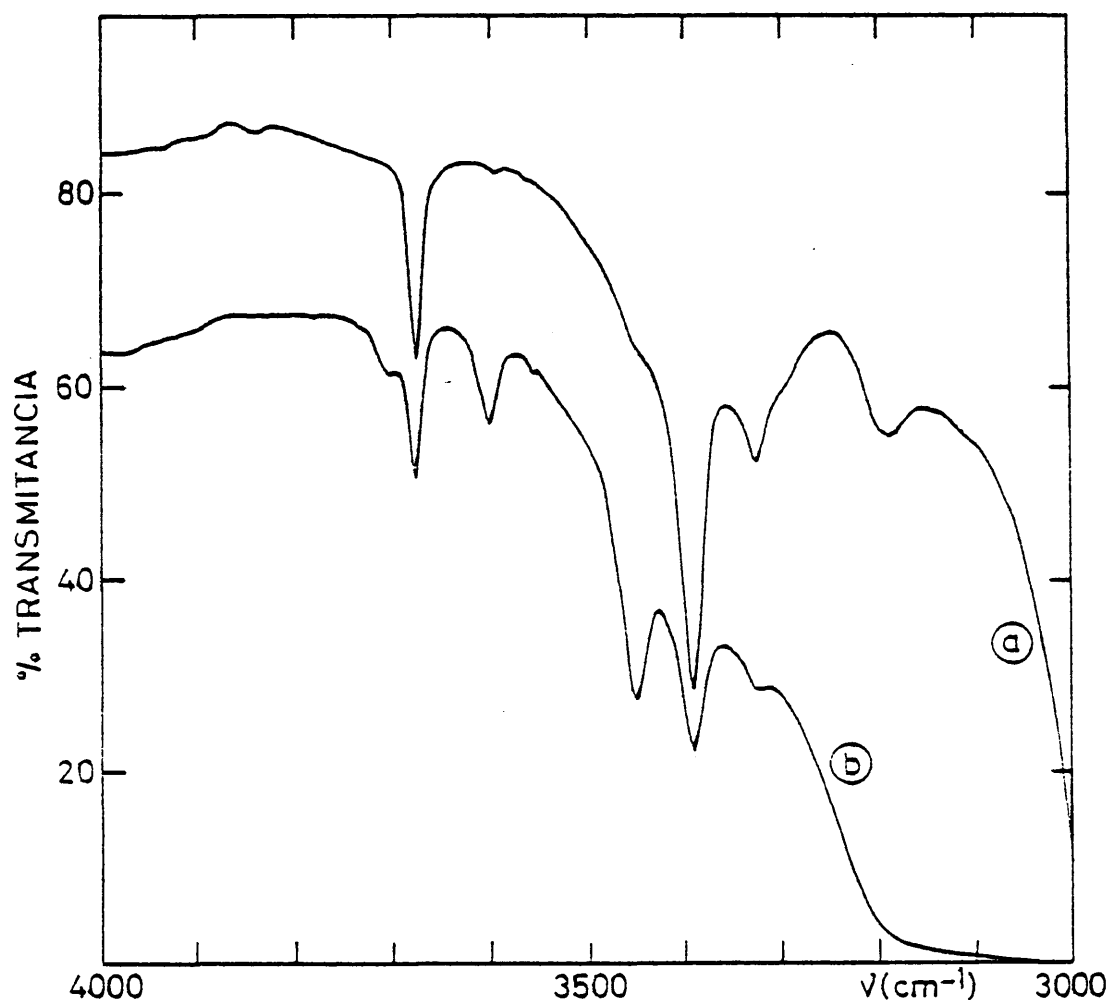


FIG. II-6: Variación del espectro de una disolución de n-Propilamina en CCl_4 ($c=2,449 \times 10^{-2}$ moles/l), registrada: a) en el momento de su preparación y b) a las 10 horas.

ble, como puede apreciarse en la Fig. II-6, en la que se comparan los espectros de una disolución reciente y de esa misma disolución al cabo de diez horas. En estos registros puede verse la variación experimentada por el fondo del espectro, así como la aparición de dos bandas, a 3450 y 3600 cm^{-1} , que apenas se insinuaban en la disolución reciente. También se observa que desaparece la banda de 3190 cm^{-1} ,

debido a la fuerte caída de fondo que tiene lugar a partir de 3300 cm^{-1} . Por este motivo, los distintos registros de los espectros se han llevado a cabo en disoluciones recién preparadas, de forma que la reacción entre el tetracloruro de carbono y la alquilamina no tenga apenas lugar antes del registro. Los valores cl se han elegido, como en el caso anterior, de forma que la absorbancia en el máximo de las bandas quede dentro del intervalo 0,2 a 0,8.

En el intervalo de frecuencias registradas aparecen las dos bandas debidas a las tensiones antisimétrica y simétrica de los enlaces N-H (a más alta frecuencia que en el espectro de la sustancia pura), y centrada a 3190 cm^{-1} aproximadamente, otra banda de absorción, que según Barceló y Bellanato (41) y Bernard-Houplain y Sandorfy (46) debe tratarse de un sobretono o banda de combinación, ya que su frecuencia es muy alta para ser debida a una tensión C-H en una cadena alifática como las que nos ocupan.

A causa del fuerte solapamiento entre las bandas a 3190 cm^{-1} y las de las tensiones N-H no ha sido posible integrar las dos bandas correspondientes a tensiones N-H por el método gráfico ni por el de integración aproximada de Simpson, ya que con cualquiera de estos métodos no es posible restar del área de las bandas de tensión N-H la aportación debida a la banda que aparece a 3190 cm^{-1} . Por esto, el único método posible a emplear en estos casos ha

sido el de ajuste de funciones de distribución al perfil de las bandas mediante la aplicación del programa IRBAND. El número de funciones a ajustar es de tres, una por cada una de las bandas, y por tanto el número de parámetros a minimizar en el conjunto de funciones producto Cauchy-Gauss, según la ecuación [23] para $n=3$ será de doce. Este alto número de parámetros hace que aumente el número de posibles combinaciones producto Cauchy-Gauss para las que las desviaciones con la curva experimental sean mínimas y que el programa invierta mucho tiempo de ordenador tratando de buscar la más aproximada a los valores experimentales. Por esta razón se han usado, en este caso, funciones puras de Cauchy, con lo que el número de parámetros se reduce a nueve. Se ajustan por lo tanto las tres funciones Cauchy centrando cada una de ellas en los máximos de absorción de las bandas consideradas. Una vez conseguido el ajuste, sólo se utilizan como resultados de este trabajo, los parámetros calculados para las dos bandas de tensión del enlace N-H.

La Figura II-7 ha sido dibujada por el trazador CALCOMP y en ella se puede apreciar el ajuste de las funciones de Cauchy a las tres bandas experimentales, así como la envolvente de las tres funciones a las medidas puntuales de absorbancia.

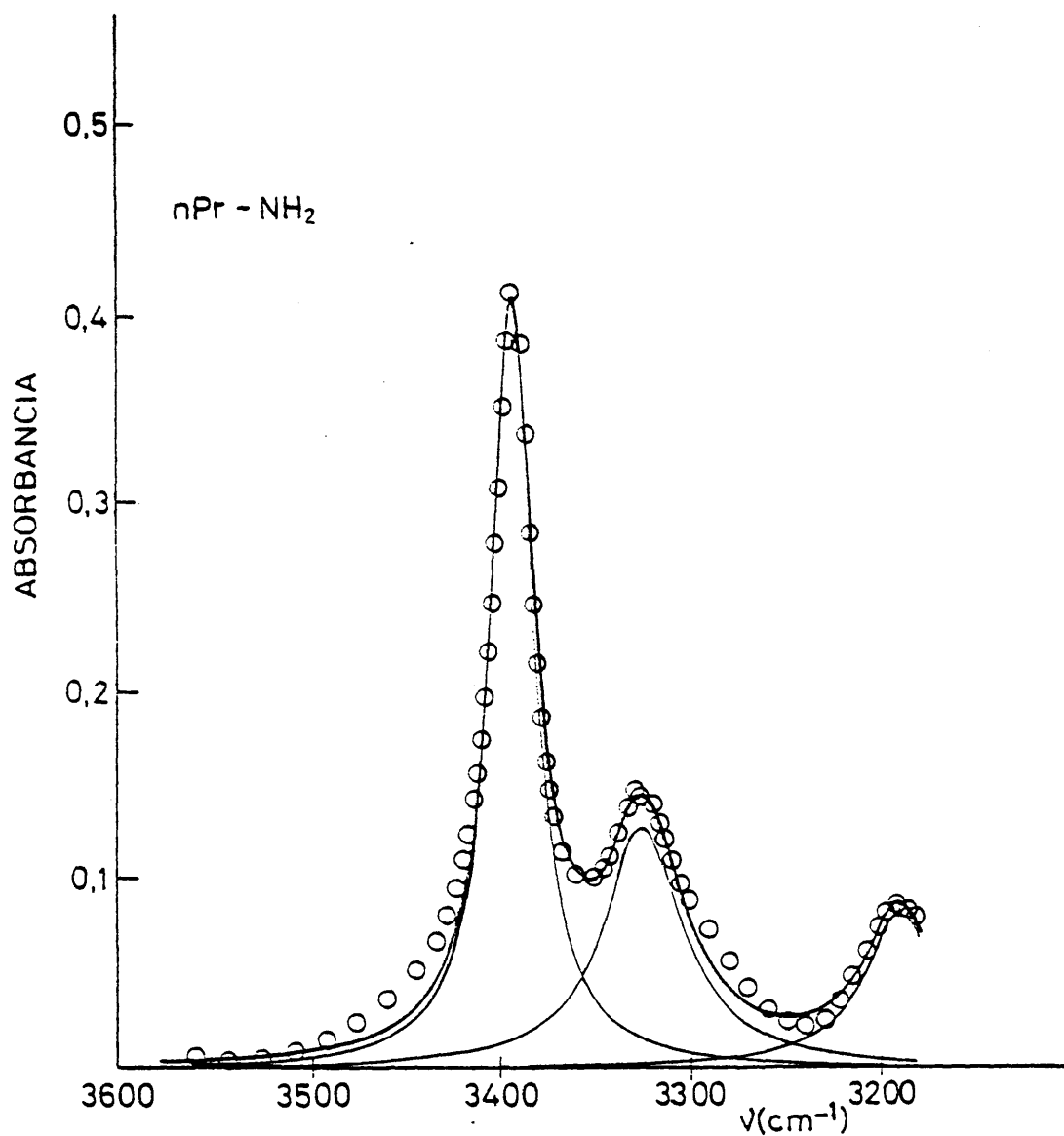


FIG. II-7. Ajuste de funciones estadísticas al perfil experimental de bandas. (El espectro experimental es el representado en la Fig. II-5)

c) Dialquilaminas

Las dialquilaminas responden a la fórmula general $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N-H \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$, de ellas se han estudiado las series:

R:Metil y R': Me, Et, n-Bu e i-Pr;

R:Etil y R': Me, Et, n-Bu e i-Pr;

R:n-Butil y R': Me, Et y n-Bu;

R:i-Propil y R': Me, Et e i-Pr

además de dipropilamina y diisobutilamina.

El registro de la zona espectral de 4000 a 600 cm^{-1} puede verse en las Figuras 4 a 8, incluidas en el Apéndice. En ellas, se dan los espectros de algunas de estas aminas puras en células para líquidos de 50 μm de espesor y en película entre cristales. En estos espectros puede observarse, en la zona de absorción de tensión N-H, una sola banda ancha, asignable a las tensiones N-H en moléculas asociadas por enlaces de hidrógeno, sobre la que aparece una banda de absorción mucho más estrecha, debida a la tensión N-H de moléculas libres. La asociación es grande en las aminas en estado puro, disminuyendo considerablemente en disolución. Este hecho puede apreciarse en la Figura II-8, en la que se muestra la zona de 3580 a 3165 cm^{-1} del espectro de una de las disoluciones de las dialquilaminas estudiadas, si bien en algunos casos esta banda debida a la tensión N-H de moléculas asociadas, casi no aparece (Figura II-9). En los espectros en los que se observa la banda de asociación, ésta es un hombro que aparece a 3280 cm^{-1}

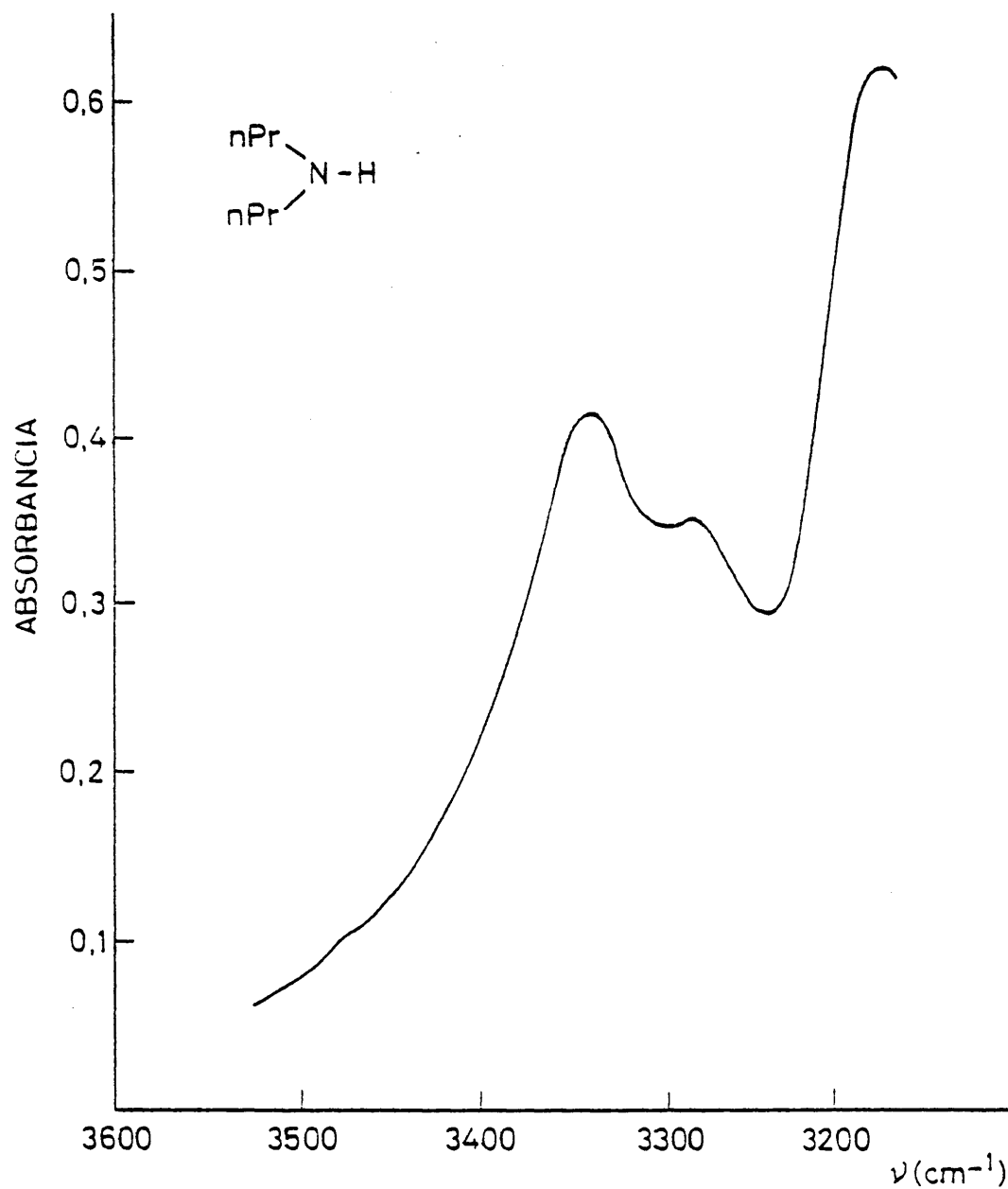


FIG. II-8. Espectro infrarrojo (zona 3600-3100 cm^{-1})
de la dipropilamina ($\underline{cl}=1,619 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.
cm).

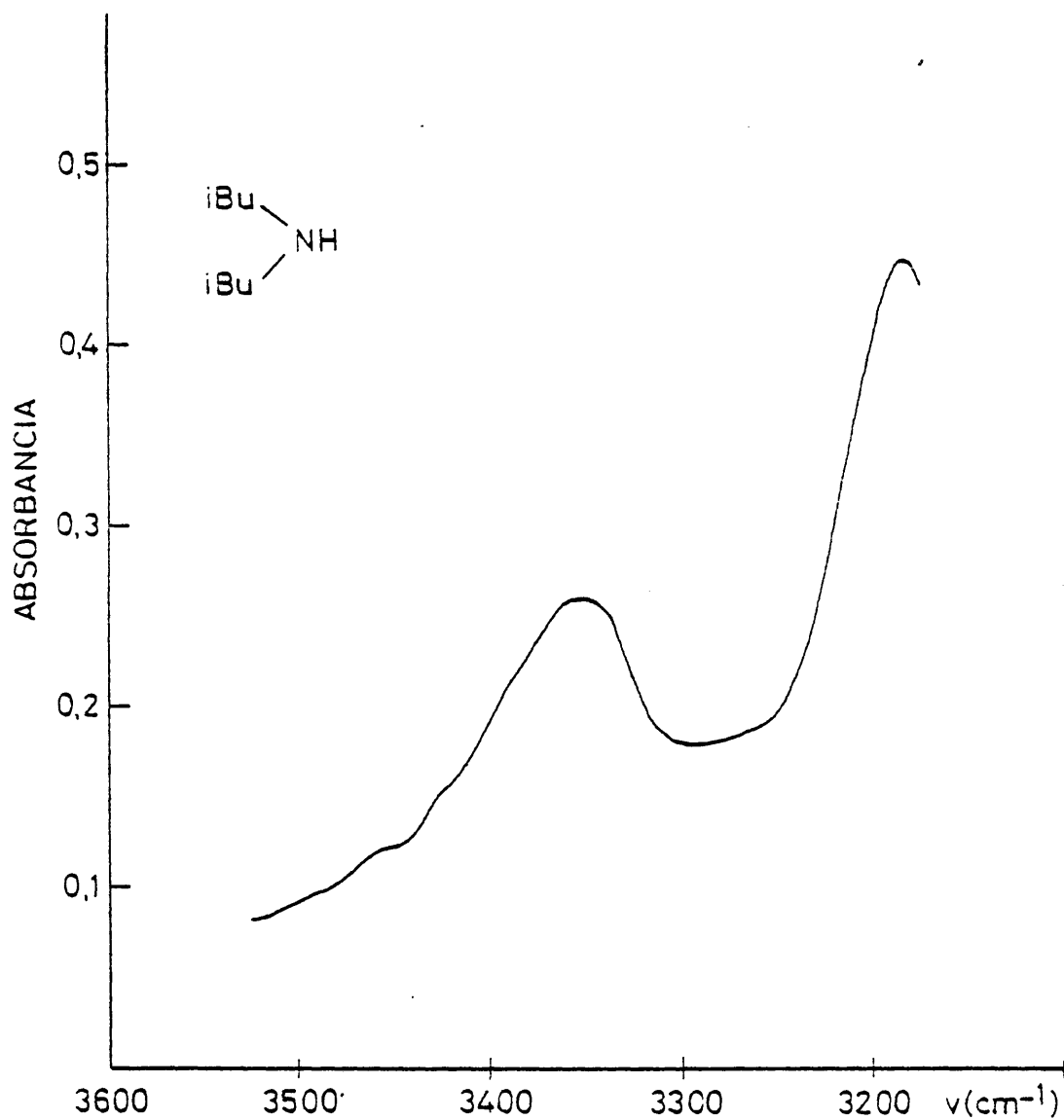


FIG. II-9. Espectro infrarrojo (zona 3600-3100 cm^{-1})
de la diisobutilamina ($\underline{cl}=1,242 \times 10^{-1}$ mol.
 $l^{-1} \cdot \text{cm}$).

localizada en el ala de bajas frecuencias de la banda de las tensiones del enlace N-H de la amina libre. Estos registros se han llevado a cabo con una ampliación de 10X, resolución de 2 cm^{-1} y un tiempo de barrido de 30 minutos.

En este caso de las dialquilaminas, la interacción amina-disolvente es más lenta como puede apreciarse en la Figura II-10, en la que se muestran los espectros de una disolución reciente de dipropilamina en CCl_4 (registro a) y de la misma disolución después de once días (registro b) y de veintidós días (registro c).

También se aprecian en este caso el solapamiento con la banda de combinación o sobretono centrado a 3180 cm^{-1} , como en el caso de las alquilaminas. Es por esto, que el tratamiento de las medidas experimentales ha sido el mismo, si bien en este caso, se ajustan dos o tres funciones de distribución a las dos o tres bandas existentes. De las funciones ajustadas, sólo una o dos de ellas, según los casos, serán las que proporcionarán los valores de los parámetros espectrales, y éstas serán las que se centren en la frecuencia en la que tiene el máximo de absorción la banda del enlace N-H de la amina libre y, en su caso la que se centre en el máximo de absorción de la banda de tensión N-H de amina asociada. La bondad del ajuste puede apreciarse en las Figuras II-11 y II-12, en las que se han dibujado las funciones de Cauchy, su suma y las me-

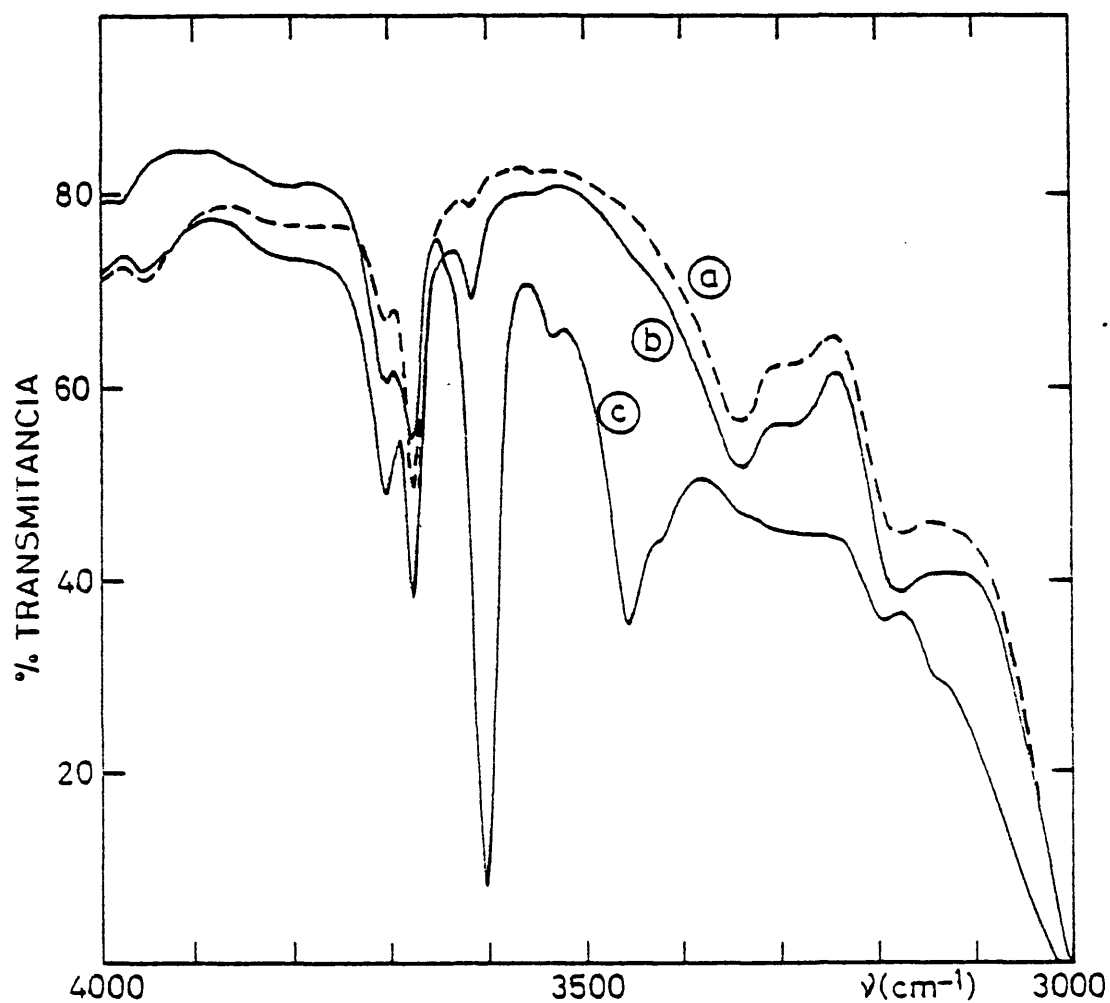


FIG. II-10: Variación del espectro de una disolución de Dipropilamina en CCl_4 ($c=1,947 \times 10^{-2}$ moles/l), registrada: a) en el momento de su preparación; b) a los 11 días y c) a los 21 días.

didas puntuales obtenidas del espectro de la amina correspondiente, tanto en el caso de ajustar dos o tres curvas lorentzianas.

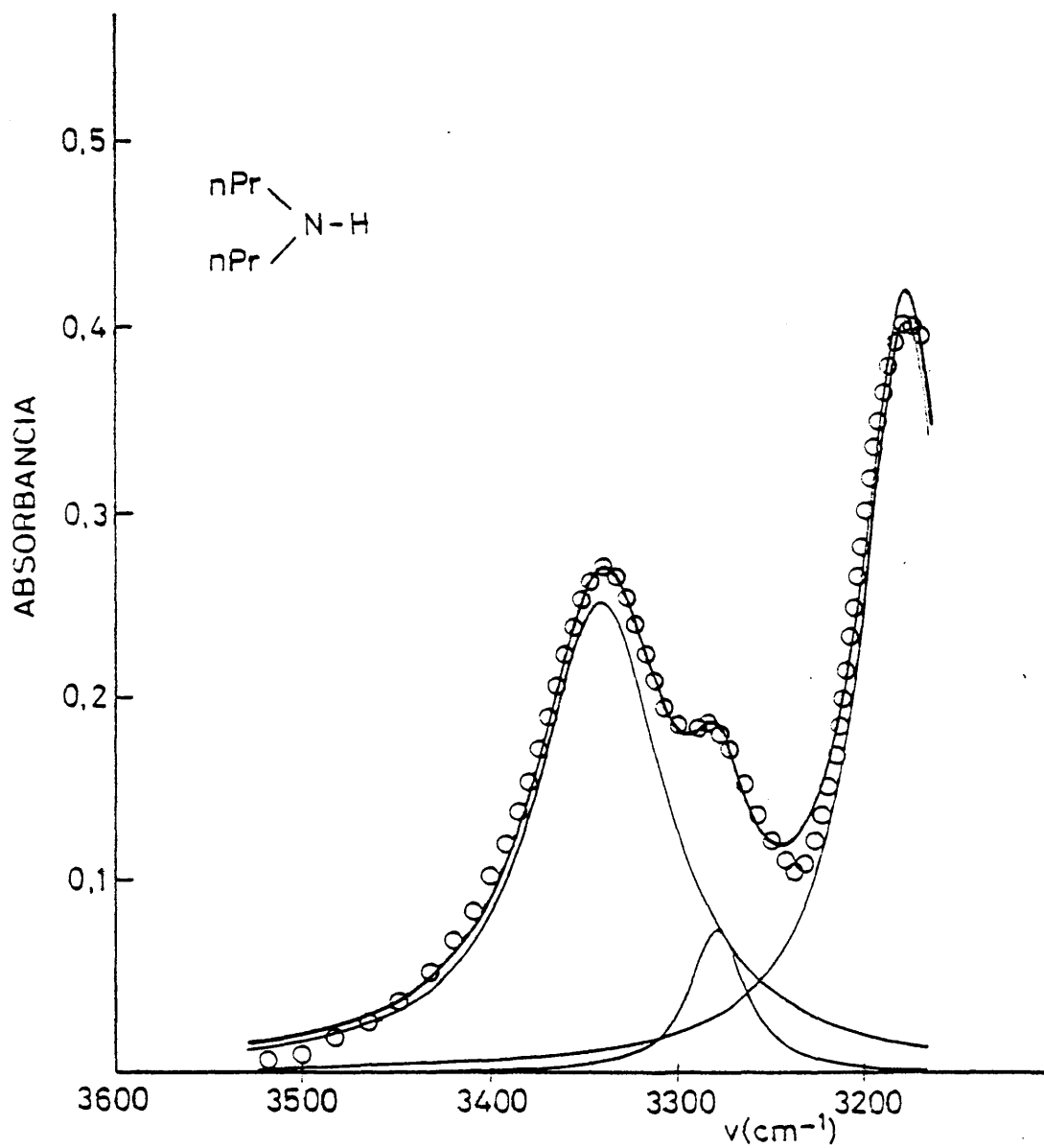


FIG. II-11. Ajuste de funciones estadísticas al perfil experimental de bandas. (El espectro experimental es el representado en la Fig. II-3)

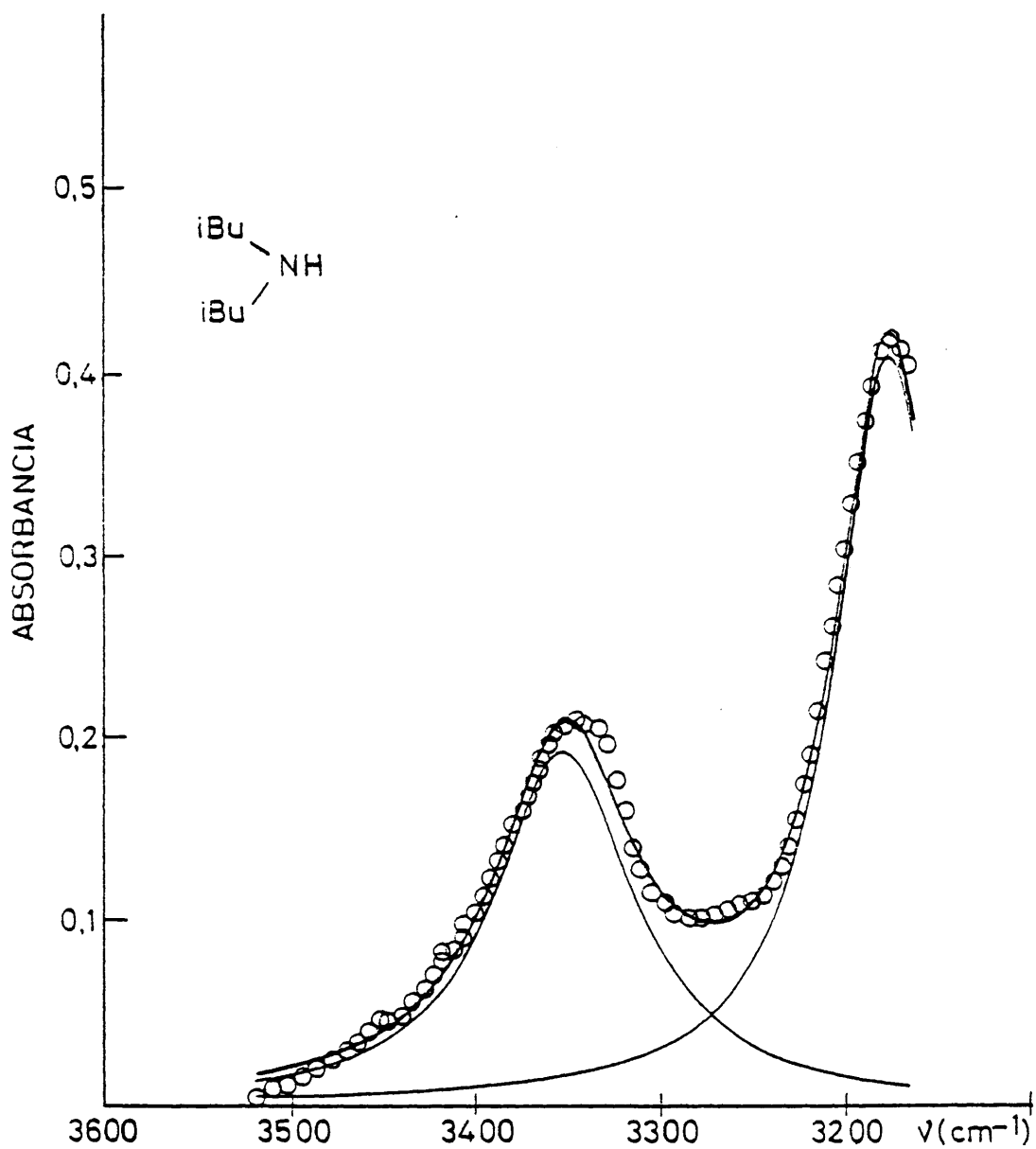


FIG. II-12. Ajuste de funciones estadísticas al perfil experimental de bandas. (El espectro experimental es el representado en la Fig. II-9)

II.5. RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se dan los valores obtenidos para los parámetros fundamentales de las bandas de absorción de la tensión del enlace N-H en las diversas aminas estudiadas.

a) Anilinas N-sustituídas

Como se ha dicho anteriormente, estos compuestos poseen una sola banda de absorción en la región estudiada, que corresponde a la vibración de tensión del enlace N-H; se exceptúa la anilina, que al tener un grupo -NH_2 , presenta dos bandas: una debida a la vibración de tensión simétrica del grupo funcional -NH_2 , y otra debida a la vibración de tensión antisimétrica de este mismo grupo (Figuras II-2 a II-4).

En la Tabla I se dan los valores de la frecuencia para las bandas citadas, en cada una de las anilinas N-sustituídas estudiadas. Se señala con (h) la frecuencia correspondiente al hombro que aparece en el ala de altas frecuencias de la banda principal de alguno de estos compuestos, y que algunos autores (49,50) asignan a la vibración de tensión del enlace N-H perteneciente a un rotámero que exista en equilibrio con la molécula en su estado fundamental.

TABLA I

Frecuencia de las bandas observadas en el inter--
 valo 3600-3300 cm^{-1} en compuestos del tipo $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{N-H} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$

R	$\nu(\text{cm}^{-1})$	asignación	$\nu(\text{cm}^{-1})$	asignación
-H	3478,83	$\nu_{\text{N-H}}$ antisimétrica	3494,65	$\nu_{\text{N-H}}$ simétrica
-Me	3442,51	$\nu_{\text{N-H}}$	---	---
-Et	3440,02(h)	$\nu_{\text{N-H}}$ rotámero	3420,20	$\nu_{\text{N-H}}$ rotámero
-nPr	3444,38(h)	$\nu_{\text{N-H}}$ rotámero	3421,22	$\nu_{\text{N-H}}$ rotámero
-Ph	3432,24	$\nu_{\text{N-H}}$	---	---

En las Tablas II a VI se recogen los valores obtenidos para los parámetros aparentes característicos de las bandas de absorción: coeficiente de extinción molar (ϵ_m^a en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$), anchura media de la banda ($\Delta\nu_{1/2}^a$ en cm^{-1}) e intensidad integrada (B en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$), en las experiencias realizadas.

Se incluyen en este caso los valores obtenidos por el método de integración gráfico y de Simpson, este último aplicado a las bandas una vez que, mediante el programa IRBAND, se han calculado las funciones teóricas producto Cauchy-Gauss que mejor se ajustan a las medidas experimentales de cada una de las bandas de tensión N-H de las anilinas estudiadas. En estas tablas puede verse el margen de variación del producto cl , que se ha escogido en cada caso de

forma que la absorbancia, en el máximo de la banda, tenga un valor comprendido en el intervalo de 0,2 a 0,8. Los valores de la absorbancia en el máximo coeficiente de extinción aparente y anchura media, también aparente, están reflejadas en las columnas siguientes de las tablas citadas.

En el caso de la N-etil y N-propilanilina (Tablas IV y V respectivamente) que presentan una banda con un hombro en su ala de frecuencias altas, se ajustan, como se dijo en el apartado anterior, dos funciones producto Cauchy-Gauss (Fig. II-3). En estos casos, se ha tomado para el valor de la absorbancia en el máximo, el de la envolvente en el punto de máxima absorción. Asimismo, se da el valor del coeficiente de extinción calculado a partir de dicha absorbancia, y como valor indicativo de la anchura media, la de la banda global. Como valor de la intensidad integrada aparente se considerará, en estos dos casos, la suma de la intensidad integrada aparente de las dos bandas-componentes de la banda total, ya que ambas son debidas a tensiones N-H del mismo compuesto aunque de distinto rotámero.

En el caso de la anilina, sin embargo, al ser las bandas que presenta (Fig. II-4) debidas a diferentes tensiones del enlace N-H, los datos se dan para cada una de las bandas individuales.

A continuación de los valores de los parámetros

se incluyen en las tablas los valores para el área integrada ($\underline{B'}$) incrementada con el 5% de corrección de alas ($\underline{B'+5\%}$) e intensidad integrada aparente (\underline{B}), obtenidas por el método de integración gráfica, en el que, como ya queda justificado en otro lugar de la presente Memoria, se han tomado como límites de integración tres anchuras medias de la banda a cada lado del máximo. Este método de integración no se utiliza en el caso de la anilina, ya que no es posible calcular por separado el área integrada de cada una de las bandas que presenta. A continuación, se incluyen estos mismos valores ($\underline{B''+5\%}, \underline{B}$), pero calculados por el método de Simpson, aplicado, como ya se explicó anteriormente, a la función teórica que previamente se ha ajustado con el programa IRBAND. También en este caso los límites de integración son de $\underline{3\Delta v}_{1/2}^a$ a cada lado del máximo. Se ha utilizado una corrección de alas del 5%, si bien este valor se adoptó para las bandas que poseen un contorno de Lorentz (15) y en nuestro caso, en el que la contribución de la forma Gauss es elevada, esta corrección tendría que ser menor. No obstante, debido a la dificultad de asignar una corrección de alas más exacta para este tipo de bandas, hemos utilizado la misma corrección, con lo que los resultados obtenidos estarán afectados de un pequeño error por exceso.

TABLA II (*)

Parámetros aparentes: bandas ν_{N-H} de la anilina
 $-\nu_{N-H}$ antisimétrica.

clx10	$\log(\frac{T_0}{T})_m$	ϵ_m^a	$\Delta\nu_{1/2}^a$	Método Simpson	
				$B'_a+5\%$	$B_a \times 10^{-3}$
1,454	0,4357	29,97	37,43	20,43	1,391
1,431	0,4274	29,87	36,53	18,79	1,313
1,242	0,3673	29,57	37,99	16,59	1,335
1,118	0,3380	30,24	37,83	15,57	1,393
0,737	0,2343	31,78	37,82	10,46	1,418
0,492	0,1500	30,49	37,78	7,37	1,498

$-\nu_{N-H}$ simétrica e intensidad absoluta suma
 (antisimétrica+simétrica)

clx10	$\log(\frac{T_0}{T})_m$	ϵ_m^a	$\Delta\nu_{1/2}^a$	Método Simpson			
				$B'_s+5\%$	$B_s \times 10^{-3}$	$B'_t+5\%$	$B_t \times 10^{-3}$
1,454	0,5561	38,25	26,52	18,31	1,259	38,74	2,664
1,431	0,5527	38,63	26,05	17,54	1,226	36,33	2,539
1,242	0,4887	39,34	26,54	15,96	1,285	32,55	2,621
1,118	0,4425	39,59	26,66	15,07	1,348	30,64	2,741
0,737	0,2888	39,17	26,70	10,41	1,412	20,87	2,832
0,492	0,1959	39,82	26,75	7,20	1,463	14,57	2,961

(*) Para esta y las sucesivas tablas del presente apartado
 (III a VIII), las unidades correspondientes son: cl:
 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$; ϵ_m^a : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\Delta\nu_{1/2}^a$: cm^{-1} ; B' : cm^{-1} ;
 B : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$ y A : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$.

TABLA III

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la N-metilanilina

$cl \times 10^2$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{1/2}^a$	Mét. gráfico		Mét. Simpson	
				B'+5%	$B \times 10^{-3}$	B'+5%	$B \times 10^{-3}$
1,590	0,6958	43,77	26,82	26,21	1,648	26,00	1,635
1,285	0,5539	43,11	26,57	20,96	1,631	20,55	1,599
0,985	0,4229	43,12	27,00	16,04	1,635	16,07	1,638
0,665	0,2716	40,90	27,42	10,92	1,642	10,71	1,611
0,526	0,2074	39,35	27,17	8,49	1,615	8,55	1,625
0,439	0,1672	38,04	27,52	7,48	1,603	7,34	1,667

TABLA IV

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la N-Etilanilina

$cl \times 10^2$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{1/2}^a$	Mét. gráfico		Mét. Simpson	
				B'+5%	$B \times 10^{-3}$	B'+5%	$B \times 10^{-3}$
3,075	0,8065	26,23	39,00	42,87	1,394	42,75	1,390
1,968	0,5219	26,52	38,50	27,67	1,406	27,59	1,402
1,655	0,4231	25,56	40,50	23,64	1,428	23,72	1,433
1,255	0,3552	28,30	37,50	18,62	1,483	18,49	1,473
1,212	0,3045	25,12	40,50	17,85	1,473	17,75	1,464
0,765	0,2082	27,22	37,00	11,39	1,489	11,58	1,514

TABLA V

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la N-Propilanilina

$cl \times 10^2$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{1/2}^a$	Mét. gráfico		Mét. Simpson	
				B'+5%	$B \times 10^{-3}$	B'+5%	$B \times 10^{-3}$
2,722	0,5730	21,05	47,00	30,38	1,116	30,18	1,109
1,744	0,3676	21,08	45,00	19,97	1,145	19,57	1,122
1,404	0,2892	20,60	47,00	15,42	1,099	15,37	1,095
1,125	0,2579	22,92	44,50	13,58	1,207	13,25	1,178
1,034	0,2007	20,41	48,00	12,13	1,173	11,08	1,144
0,722	0,1573	21,79	47,00	8,76	1,213	8,52	1,179

TABLA VI

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la Difenilamina

$cl \times 10^2$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{1/2}^a$	Mét. gráfico		Mét. Simpson	
				B'+5%	$B \times 10^{-3}$	B'+5%	$B \times 10^{-3}$
1,252	0,7291	58,24	24,00	23,62	1,887	23,32	1,863
1,172	0,6771	57,78	23,70	21,82	1,862	21,60	1,843
1,002	0,5879	58,67	23,85	19,23	1,920	18,97	1,893
0,938	0,5537	59,04	23,64	18,25	1,946	17,77	1,895
0,707	0,4123	58,29	23,73	13,47	1,904	13,41	1,896
0,626	0,3697	59,06	23,15	11,93	1,906	11,85	1,893
0,497	0,2887	59,14	24,00	9,64	1,941	9,62	1,937
0,372	0,2166	58,16	24,00	7,36	1,975	7,31	1,964

En cuanto a los valores de la intensidad integrada aparente (B) y el área de absorción (B') calculados por el programa de cálculo IRBAND se ha preferido no considerarlos en el caso de las anilinas, ya que, como puede constatarse en la Tabla VII de esta Memoria, que resume los datos obtenidos para el caso de la difenilamina, existe una notable diferencia entre los valores obtenidos a partir del programa IRBAND y los resultados de aplicar el método de integración gráfica o el de Simpson. Esta diferencia se cree que es debida a que cuando la participación de la forma Gauss es importante en la banda y, por lo tanto, el por-

TABLA VII

Intensidad integrada aparente: banda ν_{N-H} de la Difenilamina

$cl \times 10^2$	Mét. gráfico	Mét. Simpson	Programa IRBAND
	$B' + 5\% \quad B \times 10^{-3}$	$B' + 5\% \quad B \times 10^{-3}$	$B' \quad B \times 10^{-3} \quad P_C (\%)$
1,252	23,62 1,887	23,32 1,863	24,80 1,981 79,42
1,172	21,82 1,862	21,60 1,843	22,82 1,947 80,39
1,002	19,23 1,920	18,97 1,893	19,94 1,991 81,08
0,938	18,25 1,946	17,77 1,895	18,64 1,987 81,61
0,707	13,47 1,904	13,41 1,896	13,96 1,974 82,70
0,626	11,93 1,906	11,85 1,893	12,40 1,981 81,94
0,497	9,64 1,941	9,62 1,937	9,92 1,997 85,02
0,372	7,36 1,975	7,31 1,964	7,50 2,008 87,79

centaje de Cauchy (P_C en la Tabla VII) es bajo, el término exponencial $\exp\{(x_4/x_3)^2\}$ de la ecuación |26|, toma valores muy elevados (del orden de 10^{24}), mientras que el término $|1-\text{fer}(x_4/x_3)|$ de la misma expresión, es del orden de 10^{-24} . Pero utilizando la aritmética de simple precisión (cálculos con ocho dígitos) del programa IRBAND, estos términos no pueden tomar valores inferiores a 10^{-8} , ya que el error es de este orden. Debido a esto, el valor del área integrada B' calculada mediante el programa vendrá afectado por un error muy elevado y del que no puede estimarse ni el valor aproximado.

Por otra parte, y dado que el método de integración gráfico no permite calcular por separado el área de las dos bandas que existen en el espectro de algunos de los compuestos estudiados en este apartado, en el cálculo de los parámetros característicos de la banda, se han utilizado los valores de los parámetros aparentes calculados por el método de integración de Simpson.

A partir de los valores obtenidos para los parámetros aparentes de las bandas, se calculan los valores de los parámetros reales mediante una extrapolación para $\underline{cl} \rightarrow 0$ ó bien $\underline{\log(T_0/T)}_m \rightarrow 0$. Ya se explicó en el apartado I.2. de la presente Memoria, la conveniencia de extrapolar para $\underline{\log(T_0/T)}_m \rightarrow 0$, ya que la representación de los parámetros frente a la absorbancia en el máximo de la banda es una recta que tiende más rápidamente a los valores de la inten-

sidad absoluta (A), del coeficiente de extinción (ϵ_m) y de la anchura media ($\frac{\Delta\nu_1}{2}$) que la recta resultante de representar dichos parámetros frente a cl.

A continuación se incluyen las representaciones gráficas (Figs. II-13 a II-16) de los valores de los parámetros aparentes, ϵ_m^a , $\frac{\Delta\nu_1^a}{2}$ y B frente a los correspondientes valores de $\log(T_0/T)_m$ para cada compuesto. En cada una de ellas, el valor del parámetro correspondiente coincide con el valor de la ordenada en el origen de cada regresión. No se incluyen las gráficas de las regresiones correspondientes al coeficiente de extinción y a la anchura media en el caso de la N-etil y N-propilánilina, ya que al estar midiendo el conjunto de las dos bandas, el valor que se podría obtener para cada uno de los parámetros característicos, carecería de sentido.

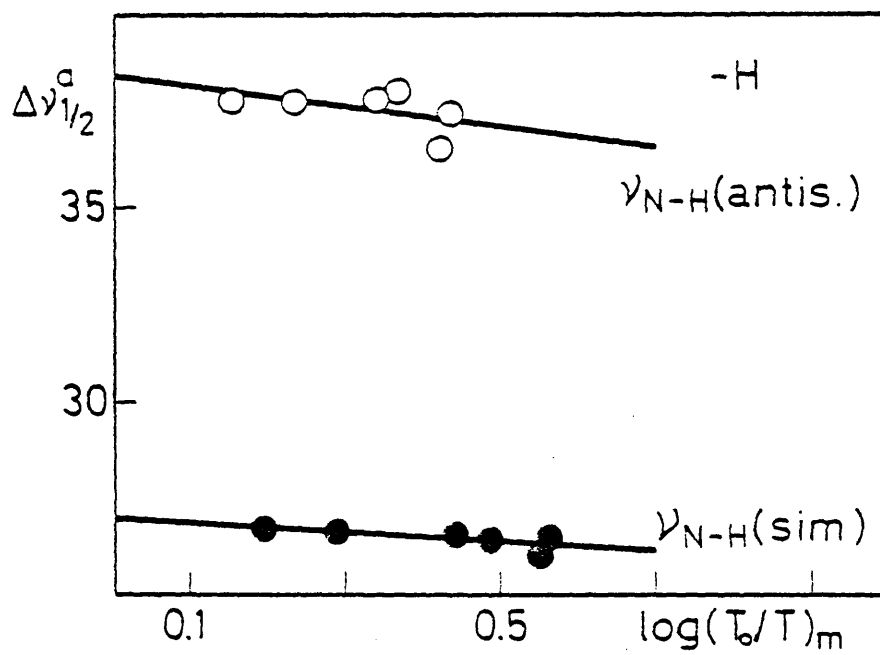
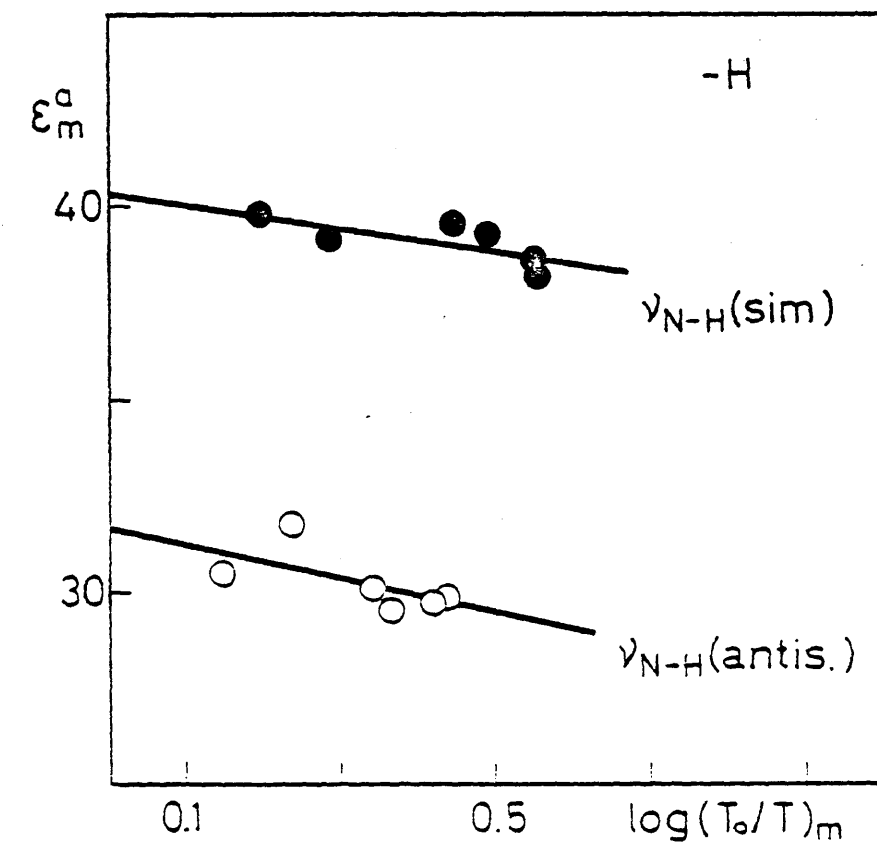


FIG. II-13.

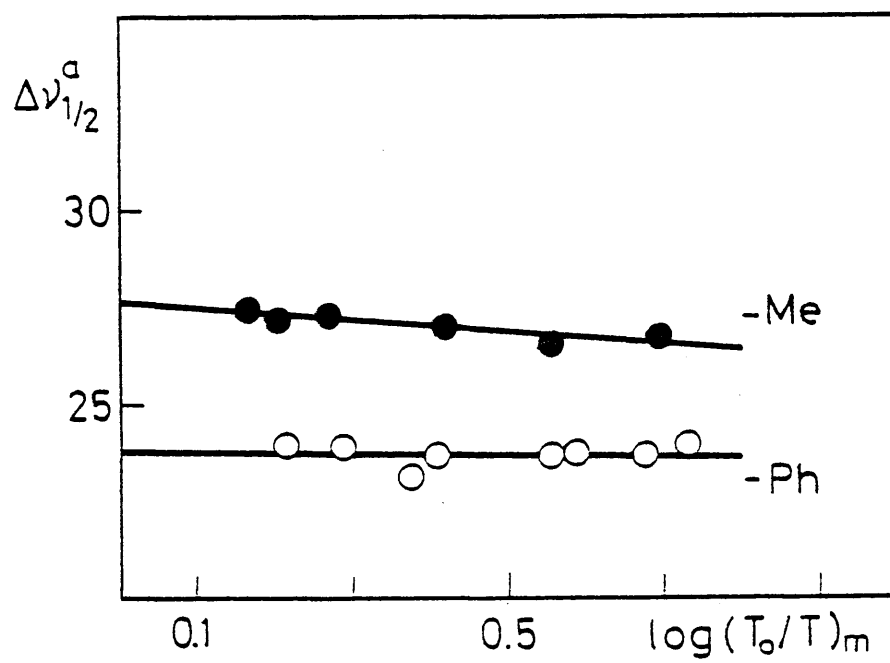
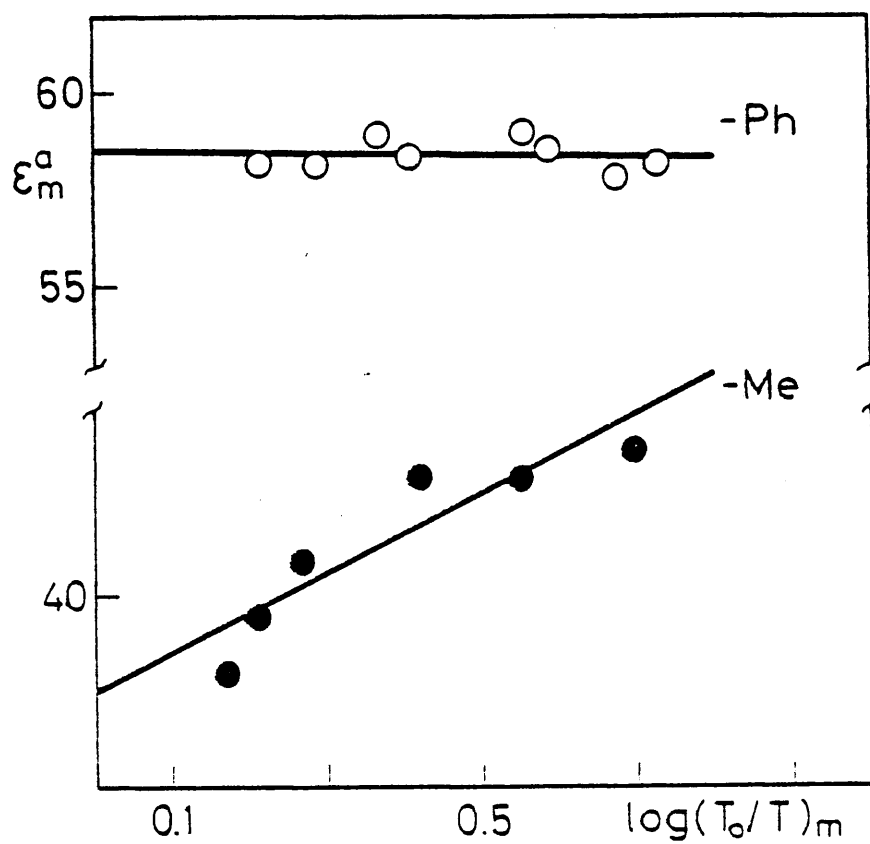


FIG. II-14.

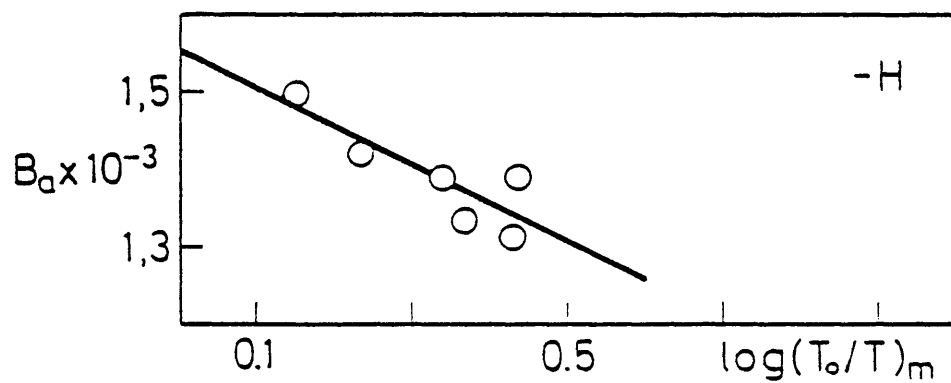
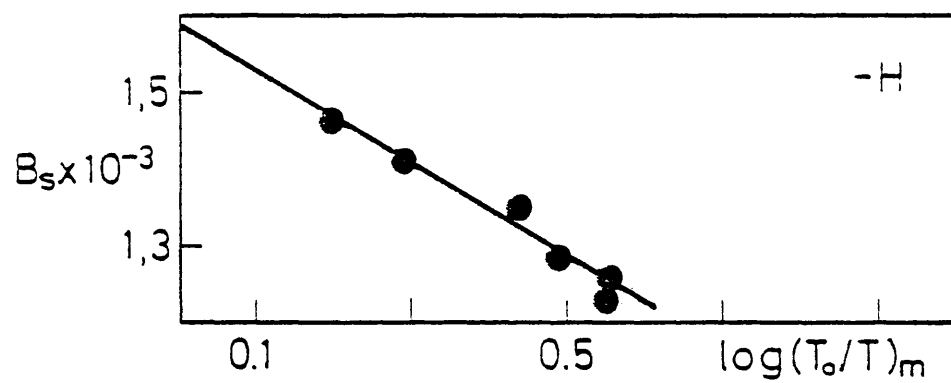
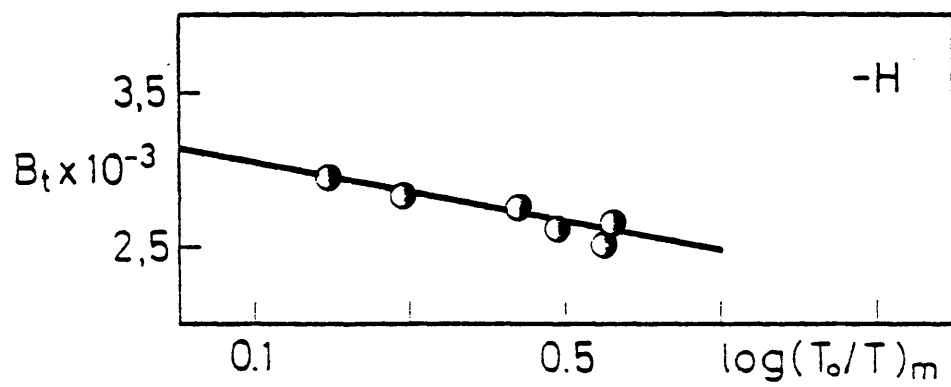


FIG. II-15.

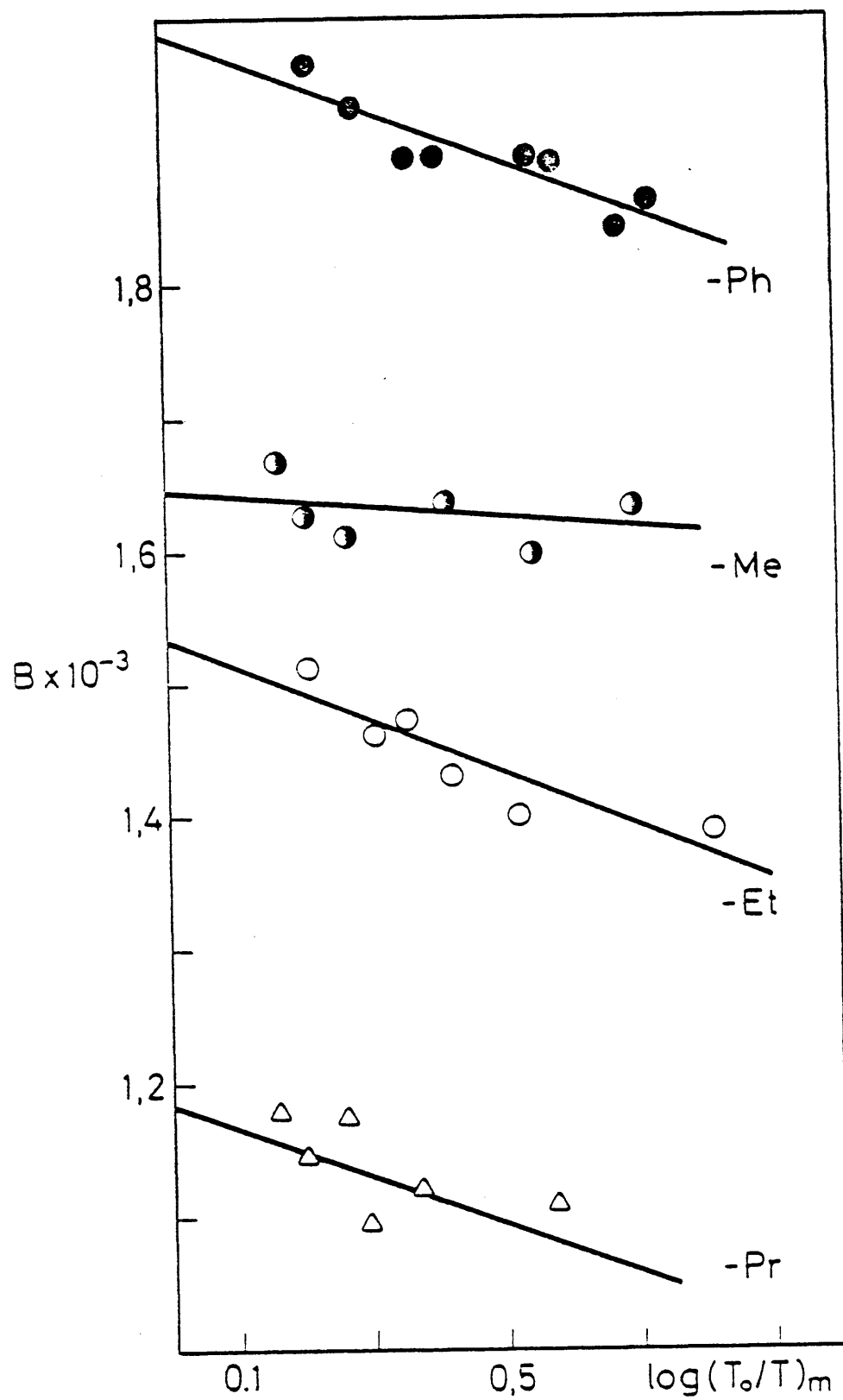


FIG. II-16.

Los valores obtenidos para el coeficiente de extinción, anchura media e intensidad absoluta de cada una de las bandas de tensión del enlace N-H de las anilinas estudiadas, se recogen en la Tabla VIII. Para el ajuste de las regresiones se usó el método de mínimos cuadrados. En la Tabla VIII se incluye el error en el cálculo de la ordenada en el origen y el valor del coeficiente de correlación para cada uno de los ajustes realizados.

TABLA VIII

Parámetros característicos: bandas $\nu_{\text{N-H}}$
de las anilinas N-sustituídas ($\text{Ph}_R > \text{N-H}$)

R	$A \cdot 10^{-3}$	r	ϵ_m^a	r	$\Delta \nu_{1/2}^a$	r
antis.	1,55±0,03	-0,85	38 ± 1	-0,53	32 ± 2	-0,64
-H sim.	1,6 ± 0,4	-0,98	27 ± 2	-0,72	40 ± 2	-0,73
suma	3,14±0,04	-0,95	---	---	---	---
-Me	1,65±0,03	-0,35	38 ± 5	0,90	27,7±0,8	-0,77
-Et	1,5 ± 0,1	-0,90	---	---	---	---
-nPr	1,18±0,07	-0,63	---	---	---	---
-Ph	2,0 ± 0,1	-0,90	58,5±0,5	-0,64	23,7±0,3	0,24

b) Alquilaminas

Estos compuestos presentan dos bandas de tensión N-H, cuyas frecuencias de absorción se dan en la Tabla IX del presente apartado.

Como puede observarse en la Figura II-5, las bandas debidas a las diferentes tensiones C-H, que aparece en la zona de frecuencias menores a 3000 cm^{-1} , son tan intensas en relación con las bandas debidas a tensiones N-H, que estas últimas aparecen como pequeñas bandas solapadas con el ala de altas frecuencias de las bandas $\nu_{\text{C-H}}$ debidas al radical alquílico correspondiente. Por lo tanto, al medir el área de la banda de tensión N-H, tanto simétrica como antisimétrica, se cometerá un error por exceso si no se elimina previamente la contribución al área de las bandas $\nu_{\text{C-H}}$ en ese intervalo de frecuencias. Esta contribución puede considerarse como un fondo que se eliminará antes del ajuste de las funciones estadísticas a las bandas de absorción, como se explicará más adelante en este mismo apartado.

Por otro lado, como queda reflejado en la Figura II-5 y en la Tabla IX, existe también en esta zona una banda de pequeña absorción centrada hacia 3190 cm^{-1} , y que algunos autores (41,46) asignan a un sobretono o banda de combinación, como ya se explicó en el apartado II-4b de esta Memoria.

TABLA IX

Frecuencias de las bandas observadas en el intervalo 3550-3165 cm^{-1} en los compuestos del tipo R-NH_2

R	$\nu_{\text{N-H}}^{\text{antis.}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{N-H}}^{\text{sim.}}$ (cm^{-1})	ν^* (cm^{-1})
-Et	3392,02	3322,95	3188,94
-nPr	3393,32	3325,23	3189,81
-nBu	3392,69	3323,67	3189,95
-iPr	3383,33	3318,15	3193,58
-iBu	3397,40	3329,23	3190,22

(*) asignada por varios autores (41,46) a un sobretono o banda de combinación.

Por las razones expuestas, antes de aplicar ningún método de integración, se realizó un primer ajuste aproximado del contorno de las tres bandas presentes en el intervalo registrado, así como del ala de frecuencias altas del conjunto de bandas debidas a tensiones C-H del compuesto, mediante la utilización del CURVE RESOLVER 310 de DUPONT*. A partir de esta primera aproximación, se midió la absorbancia en el máximo y la anchura media de cada una de las tres

* Este instrumento pertenece al Instituto de Estructura de la Materia del C.S.I.C.. Se agradece al Dr. S. Fernández Bermudez las facilidades dadas para la utilización de dicho instrumento.

bandas y se modificó el programa IRBAND para que eliminase de la envolvente total, la aportación de la banda de tensiones C-H en este intervalo. Se ha considerado una buena aproximación el eliminar un fondo lineal de distinta pendiente según los diferentes casos. La comprobación de que el fondo asignado era correcto en cada alquilamina, se hizo mediante la representación del valor de la absorbancia en el máximo para cada una de las tres bandas frente al producto cl. En la Figura II-17 se ha representado el caso de la n-propilamina, en la que se puede comprobar que las tres bandas siguen con gran precisión la ley de Lambert-Beer, (ec. |7|). Si bien se ha hecho esta comprobación con las cinco alquilaminas estudiadas, no se ha incluido nada más que este caso a modo de ejemplo representativo.

La envolvente que resulta después de eliminar el fondo, puede verse en la Figura II-7, en la que se representa esta envolvente mediante pequeños círculos. A partir de estos datos se ajustan, mediante el programa de cálculo, tres funciones de Lorentz centradas a las frecuencias de máxima absorción de la envolvente experimental. Para el caso de las alquilaminas se ha elegido como función matemática a ajustar al contorno de las bandas una lorentziana, como se explicó ya anteriormente en esta misma Memoria (apartado II-4b). Estas funciones ajustadas, así como su suma, pueden verse en la Figura II-7, representadas en trazo

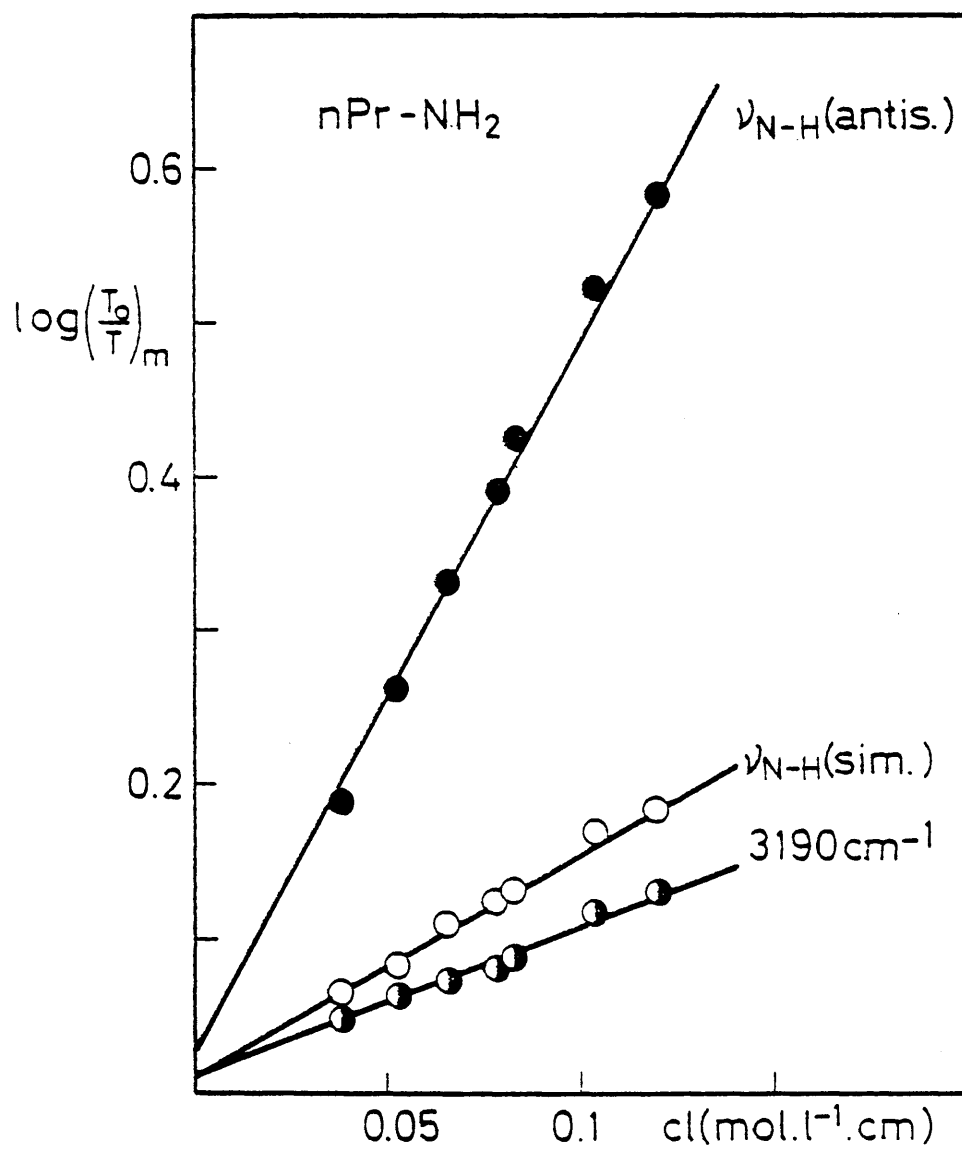


FIG. II-17.

continuo. Puede observarse en esta Figura la bondad del ajuste de dicha suma a los puntos experimentales.

En las Tablas X a XIV del presente apartado se exponen los valores de los parámetros de las bandas de tensión N-H para alquilaminas. El producto cl se ha escogido, en este caso, de forma que la máxima absorción de la envolvente global (incluida la aportación del sistema de bandas ν_{C-H}) esté comprendida en el intervalo 0,2 a 0,8, si bien, una vez eliminadas todas las interferencias de bandas debidas a tensiones distintas a las del enlace N-H, la absorbancia del máximo quede en algunos casos fuera de este intervalo. Todos los parámetros: absorbancia en el máximo, $\log(T_0/T)_m$, coeficiente de extinción aparente (ϵ_m^a en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$), anchura media aparente ($\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$ en cm^{-1}), área integrada (B' en cm^{-1}) e intensidad integrada aparente (B en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$), se dan en estas tablas para cada una de las bandas: ν_{N-H} antisimétrica y ν_{N-H} simétrica. También se incluye en estas tablas el valor de la suma del área de las dos bandas (B'_t) así como la intensidad integrada aparente (B_t) de todo el conjunto de bandas debidas a tensiones N-H.

En cuanto a los otros métodos de integración no se han considerado en el presente caso debido a que, al estar solapadas las bandas de tensión N-H con el sobretono que aparece a 3190 cm^{-1} , sería imposible evaluar de forma

exacta, por métodos gráficos, la aportación de esta banda al área del conjunto total, y asimismo sería también difícil el integrar por separado las bandas debidas a las dos tensiones N-H, como ya sucedía en el caso de la anilina.

TABLA X (*)

Parámetros aparentes: bandas ν_{N-H} de la Etilamina

* ν_{N-H} antisimétrica

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_a	$B_a \times 10^{-2}$
1,455	0,5935	4,079	31,88	29,79	2,043
1,254	0,5094	4,062	29,45	24,72	1,971
1,062	0,4179	3,935	31,84	20,91	1,969
1,004	0,4078	4,062	30,79	19,72	1,964
0,889	0,3578	4,025	29,90	17,56	1,975
0,724	0,2859	3,949	30,68	15,12	2,088
0,529	0,2130	4,026	27,93	10,60	2,004

ν_{N-H} simétrica e intensidad aparente total (antisimétrica +
+ simétrica)

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_s	$B_s \times 10^{-3}$	B'_t	$B_t \times 10^{-2}$
1,455	0,2080	1,430	51,69	16,89	1,161	46,61	3,203
1,254	0,1859	1,482	51,97	15,18	1,211	39,89	3,180
1,062	0,1511	1,423	52,24	13,82	1,301	34,73	3,270
1,004	0,1467	1,505	52,61	12,59	1,254	32,31	3,218
0,889	0,1323	1,488	53,81	10,91	1,227	28,47	3,203
0,724	0,1011	1,396	55,14	9,07	1,253	24,20	3,344
0,529	0,0810	1,531	55,24	7,41	1,401	18,01	3,405

(*) Para ésta y las sucesivas tablas del presente apartado (XI a XV) las unidades correspondientes son: cl : $\text{mol.l}^{-1}.\text{cm}$; ϵ_m^a : $\text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{cm}^{-1}$; $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$: cm^{-1} ; B'_s : cm^{-1} ; B_s : $\text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{cm}^{-2}$ y B_t : $\text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{cm}^{-2}$.

TABLA XI

Parámetros aparentes: bandas ν_{N-H} de la n-Propilamina

ν_{N-H} antisimétrica

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_a	$B_a \times 10^{-2}$
1,193	0,5836	4,892	28,28	24,87	2,085
1,129	0,5258	4,657	28,76	23,71	2,100
0,815	0,4266	5,234	25,95	17,34	2,128
0,785	0,3919	4,992	27,53	16,64	2,120
0,646	0,3326	5,149	25,35	13,82	2,139
0,517	0,2620	5,068	26,77	11,01	2,130
0,385	0,1893	4,917	25,06	8,24	2,140

ν_{N-H} simétrica e intensidad aparente total (antisimétrica +
+ simétrica)

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_s	$B_s \times 10^{-2}$	B'_t	$B_t \times 10^{-2}$
1,193	0,1850	1,551	52,25	15,18	1,272	40,05	3,357
1,129	0,1696	1,502	51,19	14,68	1,300	38,39	3,400
0,815	0,1294	1,588	50,00	10,95	1,344	28,29	3,471
0,785	0,1266	1,613	50,63	10,59	1,349	27,23	3,469
0,646	0,1084	1,678	53,38	9,09	1,407	22,91	3,546
0,517	0,0825	1,596	49,28	7,39	1,429	18,40	3,559
0,385	0,0656	1,704	51,42	5,55	1,442	13,79	3,582

TABLA XII

Parámetros aparentes: bandas ν_{N-H} de la n-Butilamina
 ν_{N-H} antisimétrica

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_a	$B_a \times 10^{-2}$
0,895	0,4583	5,121	25,02	18,01	2,012
0,817	0,4258	5,212	25,73	16,75	2,050
0,716	0,3587	5,010	26,59	14,98	2,092
0,607	0,3050	5,025	25,46	12,92	2,129
0,532	0,2606	4,898	26,40	11,49	2,160
0,426	0,2092	4,911	26,32	9,37	2,200
0,310	0,1537	4,958	26,73	6,94	2,239

ν_{N-H} simétrica e intensidad aparente total (antisimétrica + simétrica)

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_s	$B_s \times 10^{-2}$	B'_t	$B_t \times 10^{-2}$
0,895	0,1728	1,931	56,74	15,40	1,721	33,41	3,733
0,817	0,1483	1,815	58,59	13,81	1,690	30,56	3,741
0,716	0,1338	1,869	56,67	11,91	1,663	26,89	3,756
0,607	0,1225	2,018	55,34	10,65	1,755	23,57	3,883
0,532	0,1008	1,894	57,31	9,15	1,720	20,64	3,880
0,426	0,0781	1,833	58,49	7,42	1,742	16,79	3,941
0,310	0,0605	1,950	54,19	5,46	1,761	12,40	4,000

TABLA XIII

Parámetros aparentes: bandas ν_{N-H} de la iso-Propilamina

ν_{N-H} antisimétrica

$cl \times 10$	$\log(\frac{T_0}{T})_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_a	$B_a \times 10^{-2}$
0,826	0,4969	6,016	35,10	27,40	3,317
0,740	0,4279	5,782	37,81	24,70	3,338
0,661	0,3792	5,737	37,62	22,02	3,331
0,549	0,3212	5,851	35,32	18,48	3,366
0,439	0,2590	5,900	39,14	14,88	3,390
0,327	0,1856	5,676	36,77	11,05	3,379
0,229	0,1246	5,441	37,13	7,70	3,362

ν_{N-H} simétrica e intensidad aparente total (antisimétrica + simétrica)

$cl \times 10$	$\log(\frac{T_0}{T})_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_s	$B_s \times 10^{-2}$	B'_t	$B_t \times 10^{-2}$
0,826	0,2653	3,212	41,54	17,10	2,070	44,50	5,387
0,740	0,2232	3,016	42,11	15,47	2,091	40,17	5,428
0,661	0,2058	3,113	41,75	13,88	2,100	35,90	5,431
0,549	0,1831	3,335	40,93	11,77	2,144	30,25	5,510
0,439	0,1637	3,729	40,70	9,61	2,189	24,50	5,581
0,327	0,0979	2,994	41,61	7,39	2,260	18,44	5,639
0,229	0,0642	2,803	41,96	5,15	2,249	12,85	5,611

TABLA XIV

Parámetros aparentes: bandas ν_{N-H} de la iso-Butilamina
 ν_{N-H} antisimétrica

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_a	$B_a \times 10^{-2}$
0,929	0,6008	6,464	23,10	21,80	2,347
0,783	0,4798	6,131	23,58	17,77	2,269
0,744	0,4549	6,115	23,22	16,59	2,230
0,626	0,3722	5,942	24,31	14,21	2,270
0,553	0,3269	5,911	24,12	12,39	2,241
0,466	0,2651	5,694	24,79	10,32	2,215
0,388	0,2243	5,778	24,74	8,72	2,247

ν_{N-H} simétrica e intensidad aparente total (antisimétrica +
+ simétrica)

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'_s	$B_s \times 10^{-2}$	B'_t	$B_t \times 10^{-2}$
0,929	0,2003	2,155	42,62	13,40	1,442	35,20	3,789
0,783	0,1635	2,089	42,16	10,83	1,383	28,60	3,653
0,744	0,1532	2,059	41,03	9,87	1,327	26,46	3,556
0,626	0,1278	2,040	43,32	9,09	1,452	23,30	3,722
0,553	0,1131	2,045	43,86	7,96	1,439	20,35	3,680
0,466	0,0959	2,060	42,47	7,26	1,560	17,58	3,773
0,388	0,0809	2,084	42,15	5,97	1,539	14,69	3,786

A partir de los datos de parámetros aparentes antes expuestos, se realizan las regresiones correspondientes de dichos parámetros frente a la absorbancia en el máximo de cada una de las bandas para obtener los valores de los parámetros reales de las bandas. En las Figuras II-18 a II-24 que se incluyen a continuación, puede estudiarse la variación de los parámetros aparentes de las bandas, frente a la absorbancia en el máximo correspondiente, así como el valor de los parámetros reales, obtenidos por extrapolación a $\log(T_0/T)_m \rightarrow 0$.

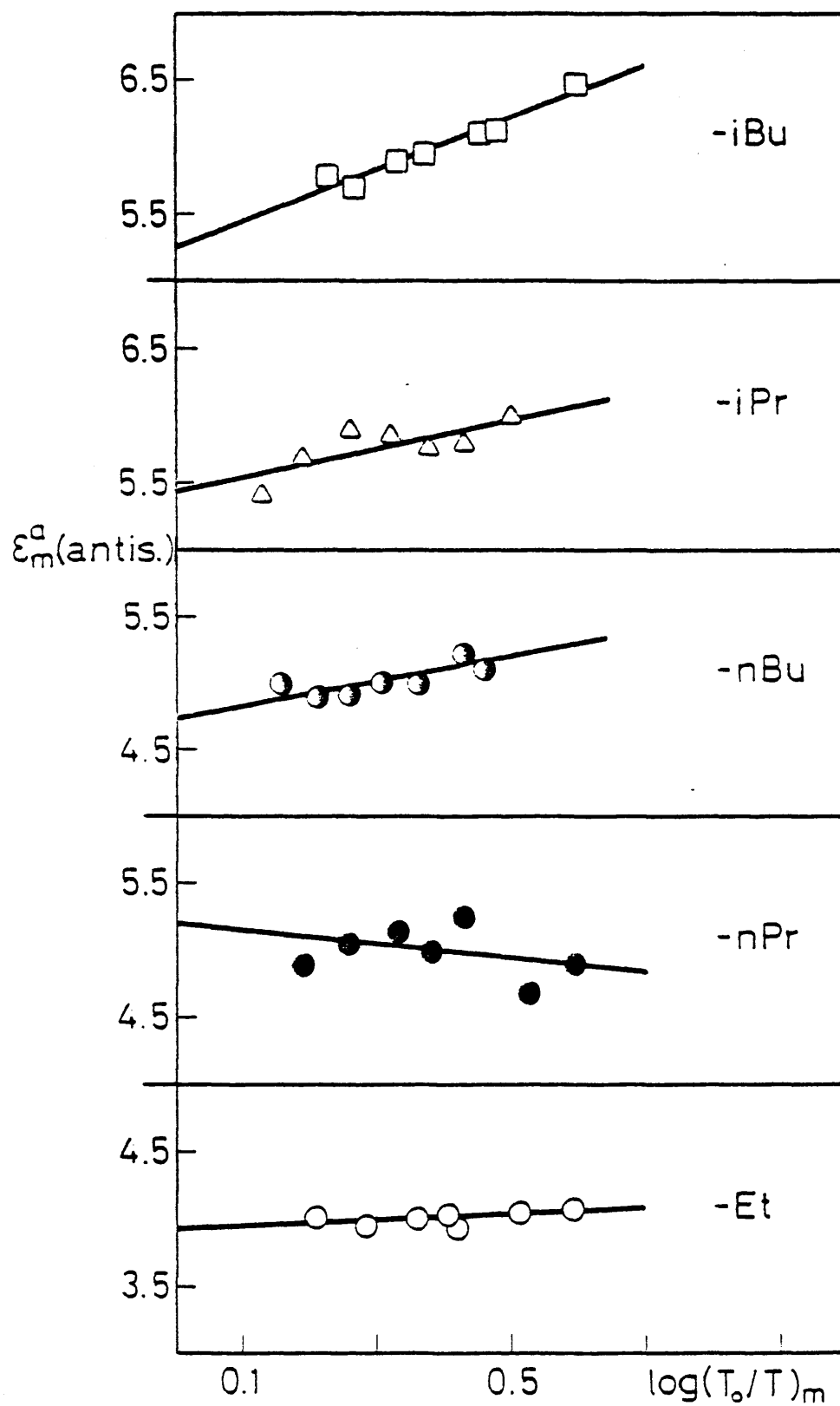


FIG. II-13.

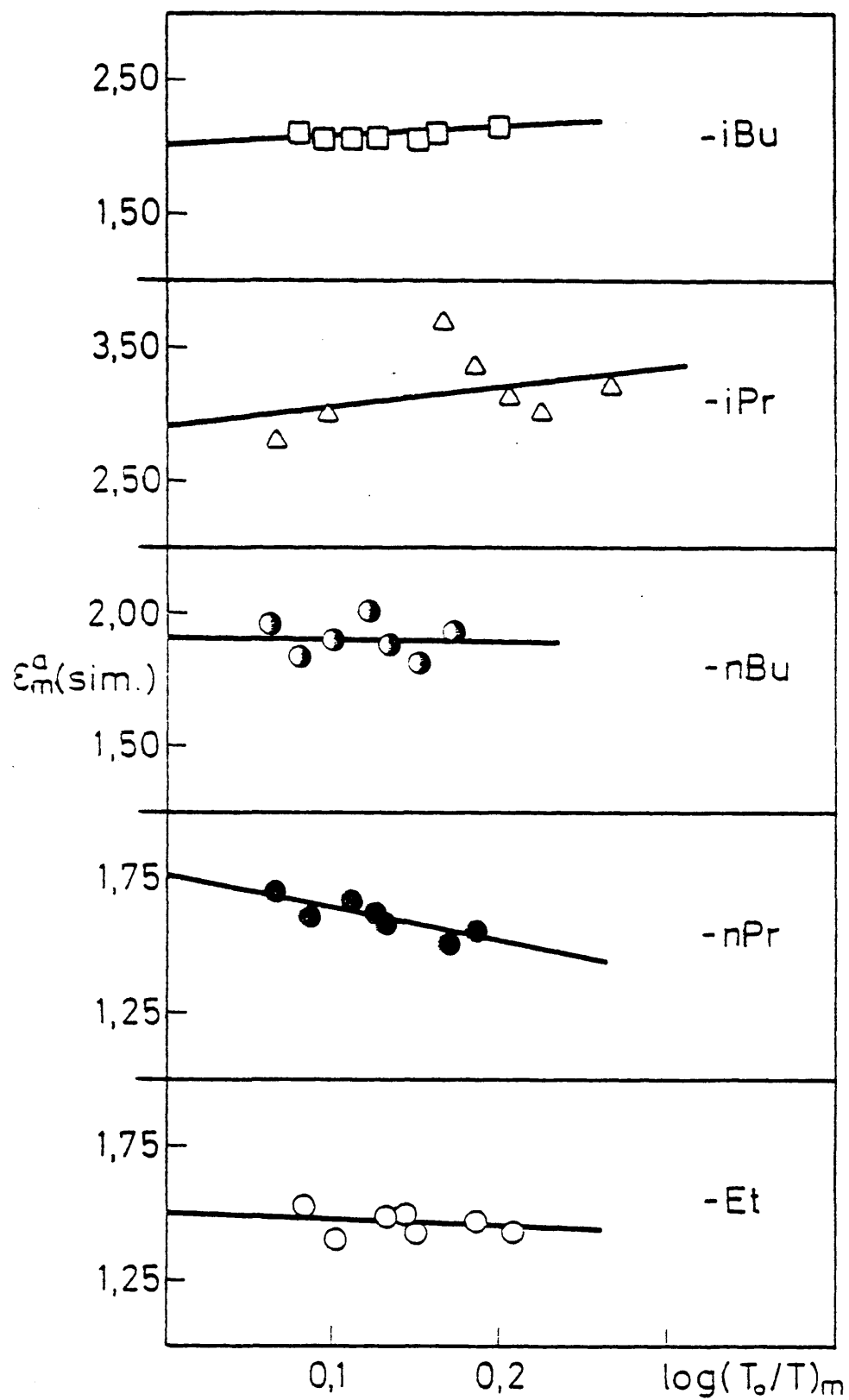


FIG. II-19.

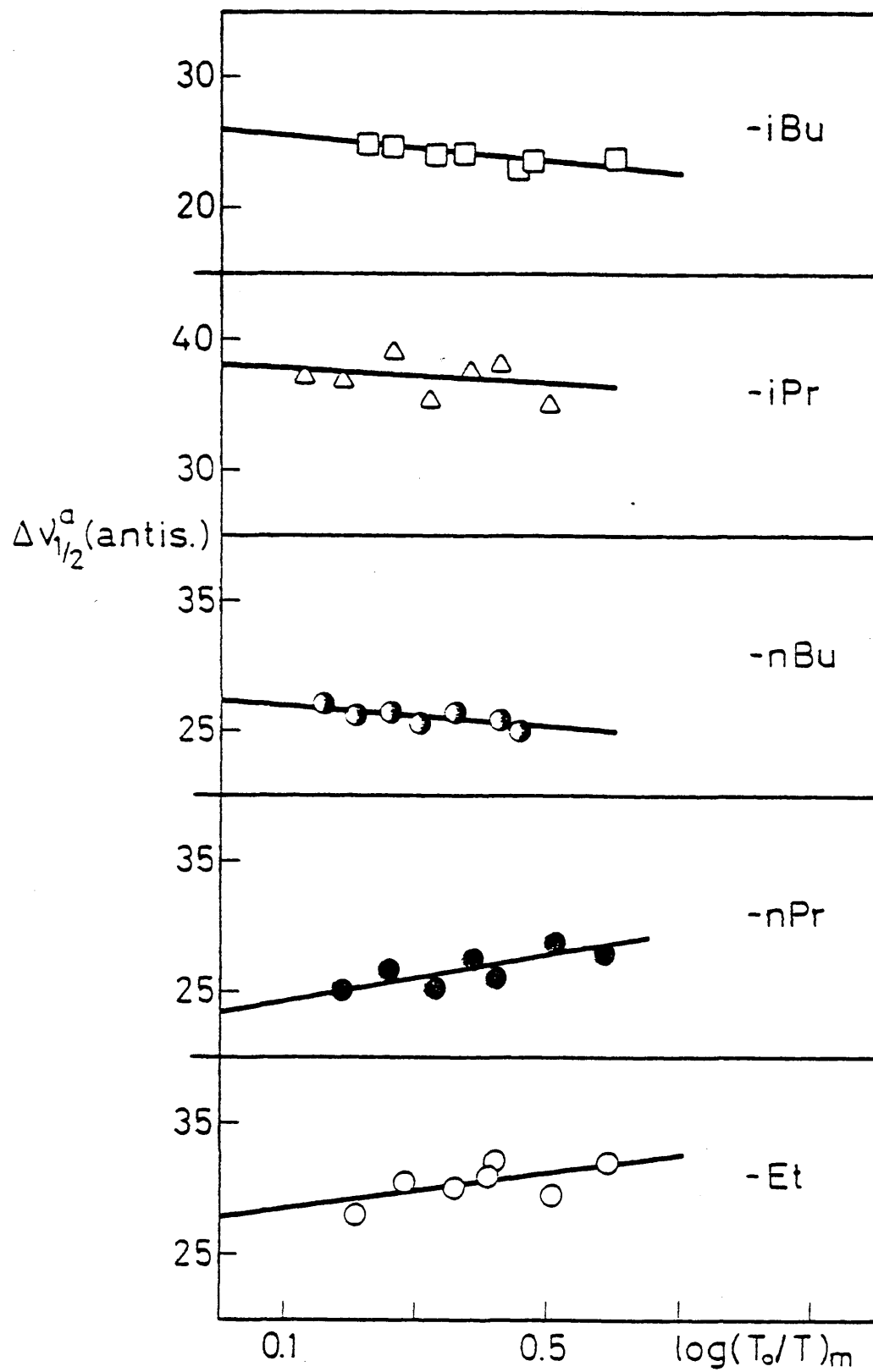


FIG. II-20.

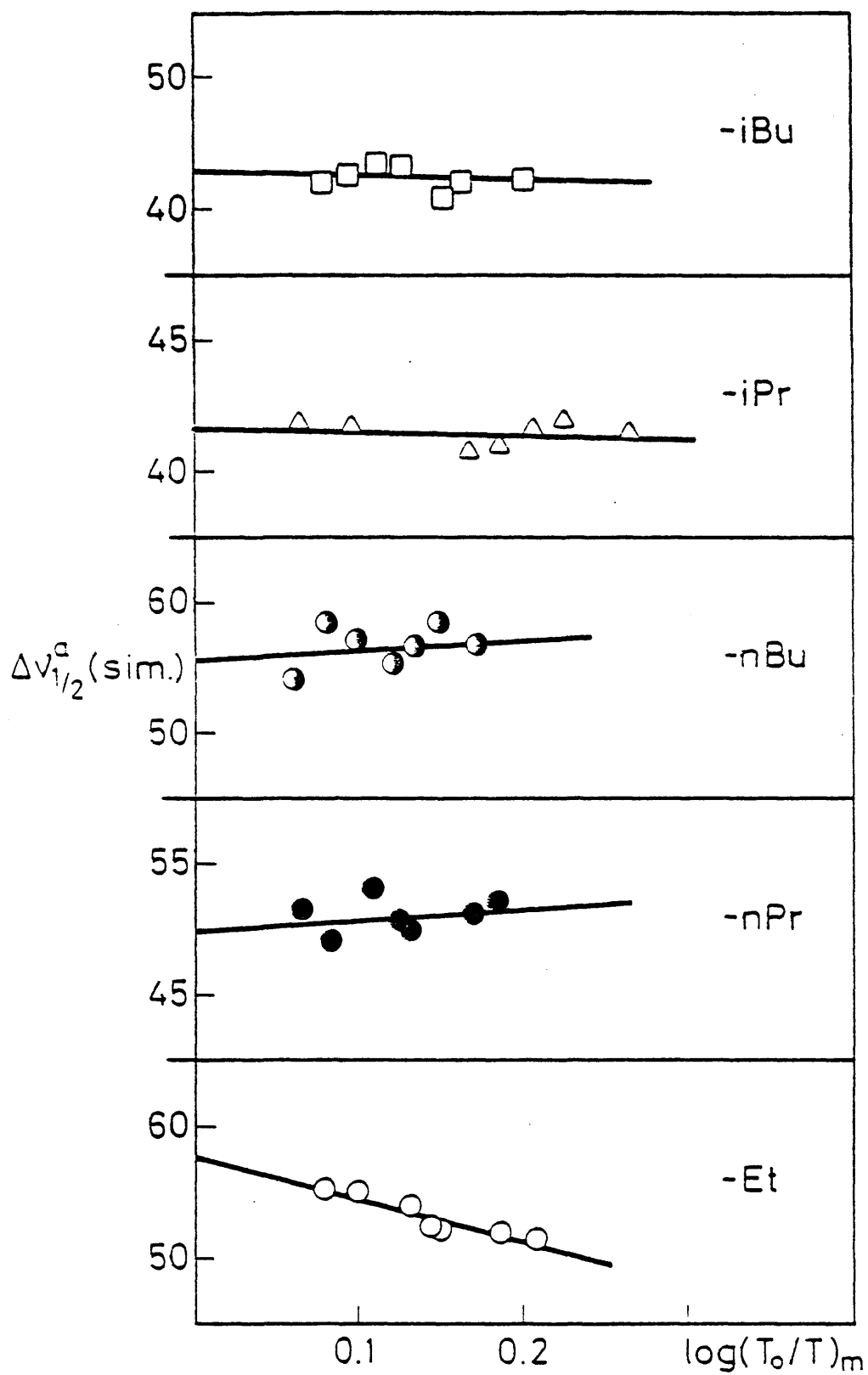


FIG. II-21.

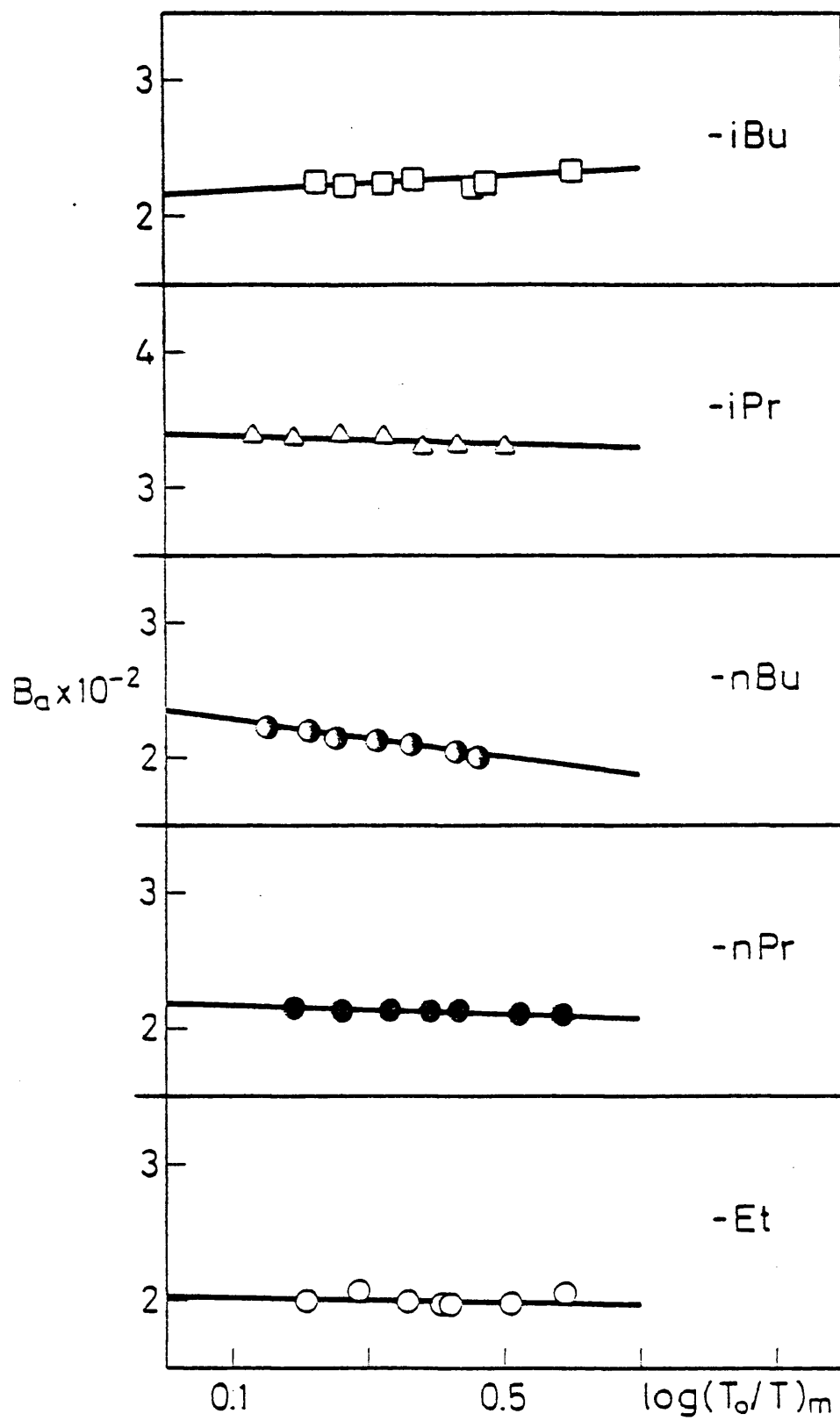


FIG. II-22.

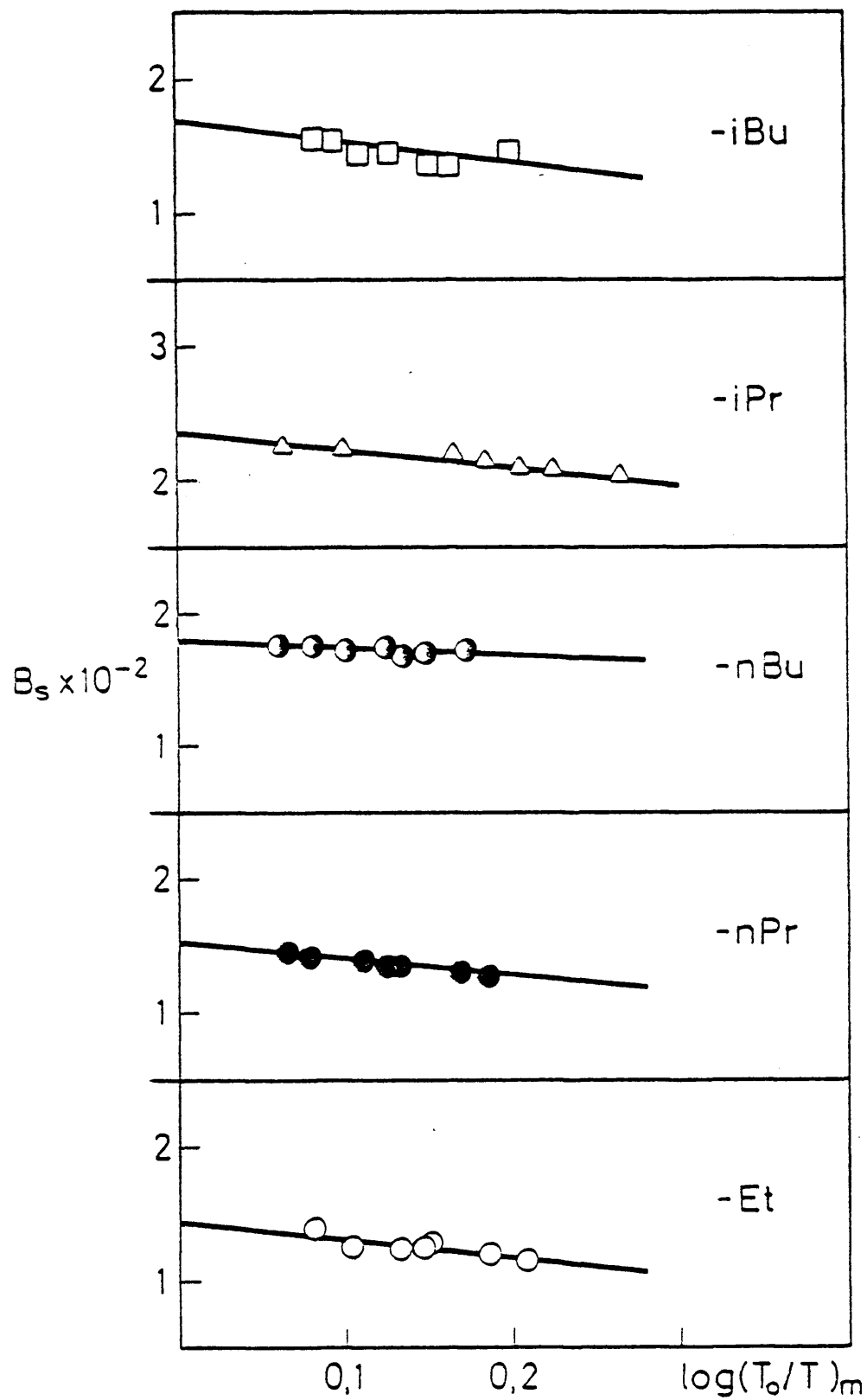


FIG. II-23.

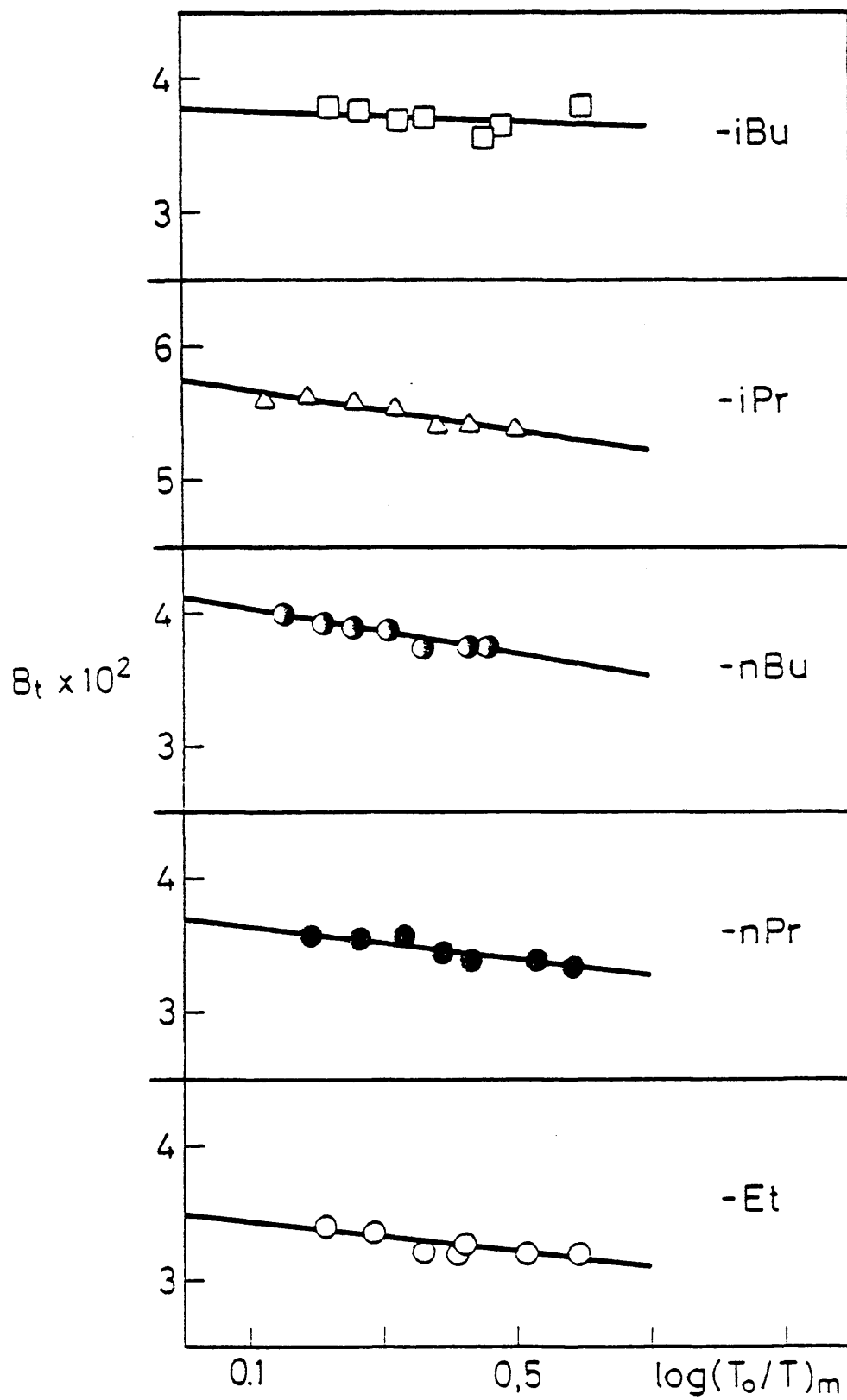


FIG. II-24.

Los parámetros reales, obtenidos por extrapolación de las regresiones anteriores, así como el error de cálculo y el coeficiente de correlación, se resumen a continuación en la Tabla XV.

TABLA XV

Parámetros característicos de las bandas ν_{N-H} ---
de las alquilaminas: a) banda antisimétrica; ----
b) banda simétrica y c) intensidad absoluta total

R Parámetros		-Et	-nPr	-nBu	-iPr	-iBu
a)	$A_a \times 10^{-2}$ r	2,03±0,07 -0,18	2,17±0,08 -0,88	2,4 ± 0,2 -0,99	3,40±0,06 -0,75	2,16±0,04 0,75
	ϵ_m r	3,93±0,07 -0,51	5,2 ± 0,1 -0,38	4,8 ± 0,4 0,83	5,4 ± 0,5 0,76	5,26±0,08 0,97
	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ r	28 ± 2 0,61	24 ± 5 0,80	27 ± 3 0,80	38 ± 2 -0,30	25,9±0,3 -0,94
b)	$A_s \times 10^{-2}$ r	1,47±0,07 -0,81	1,6 ± 0,8 -0,98	1,78±0,07 -0,58	2,3 ± 0,2 -0,97	1,63±0,09 -0,68
	ϵ_m r	1,5 ± 0,4 -0,24	1,8 ± 0,3 -0,81	1,9 ± 0,1 0,55	2,9 ± 0,5 0,35	1,99±0,05 0,65
	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ r	58 ± 3 -0,94	50 ± 2 0,25	55 ± 3 0,31	41,6 ± 0,6 -0,64	43 ± 1 -0,20
c)	$A_t \times 10^{-2}$ r	3,48±0,02 -0,85	3,7 ± 0,3 -0,98	4,1 ± 0,4 -0,98	5,7 ± 0,3 -0,96	3,8 ± 0,1 -0,27

c) Dialquilaminas

Estos compuestos presentan, en la zona del espectro infrarrojo estudiada, dos o tres bandas, según los casos (Fig. II-8 y II-9). Las frecuencias de estas bandas, así como su asignación se exponen en la Tabla XVI de este apartado. Se observa que en algunas dialquilaminas, sobre

TABLA XVI

Frecuencias de las bandas observadas en el intervalo 3580-3160 cm^{-1} en compuestos del tipo $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} \text{N-H}$

R	R'	$\nu_{\text{N-H}}$ libre (cm^{-1})		$\nu_{\text{N-H}}$ asociada (cm^{-1})	$\nu(*)$ (cm^{-1})
		principal	hombro		
-Me	-Me	3360,49	---	3292,42	3178,23
	-Et	3348,62	≈ 3420	3287,76	3177,13
	-nBu	3350,25	≈ 3445	3280,67	3177,96
	-iPr	3344,79	$\begin{cases} \approx 3415 \\ \approx 3455 \end{cases}$	3279,21	3179,52
-Et	-Et	3332,94	≈ 3455	---	3179,99
	-nBu	3333,79	≈ 3455	3279,99	3177,04
	-iPr	3318,96	$\begin{cases} 3370,03 \\ \approx 3420 \end{cases}$	---	3180,02
-nPr	-nPr	3341,25	≈ 3470	3279,16	3177,05
-nBu	-nBu	3337,10	≈ 3455	---	3176,44
-iPr	-iPr	3357,20	$\begin{cases} 3404,48 \\ \approx 3460 \end{cases}$	---	3181,68
-iBu	-iBu	3353,50	$\begin{cases} \approx 3420 \\ \approx 3450 \end{cases}$	---	3179,27

(*) Asignada por diversos autores (41,46) a un sobretono o banda de combinación.

todo en aquellas en las que está presente el radical isopropilo, la banda asignada a la vibración de tensión del enlace N-H de la molécula de amina en estado libre, presenta uno o dos hombros sobre el ala de altas frecuencias. Este hecho se considera debido a la existencia de isómeros rotacionales, existencia que se discutirá en un apartado posterior.

Igualmente aparece aquí una banda de absorción hacia 3180 cm^{-1} . Esta banda se asigna como en el caso anterior de las alquilaminas, a un sobretono o banda de combinación.

Al igual que en el caso de las alquilaminas, estas bandas se encuentran solapadas entre sí y sobre el ala de altas frecuencias del conjunto de bandas debidas a las tensiones C-H. Por esto, se siguió en este caso el mismo método de eliminación de las bandas debidas a tensiones distintas a las de los enlaces N-H. Como ejemplo, véase en las Figuras II-25 y II-26, la representación de la absorbancia en el máximo de las bandas frente al producto cl, en el caso de la dipropilamina, en la que aparece banda de asociación y de la diisobutilamina, con solo banda de tensión de N-H libre. En dichas Figuras se puede comprobar que, al igual que en el caso de las aminas alifáticas primarias, la contribución de la banda de tensiones C-H, se puede eliminar mediante la sustracción de un fondo lineal de pendiente apropiada. En las Figuras II-11 y

II-12 del apartado II.4., puede verse el resultado de eliminar este fondo de la envolvente total (pequeños círculos en la Figura).

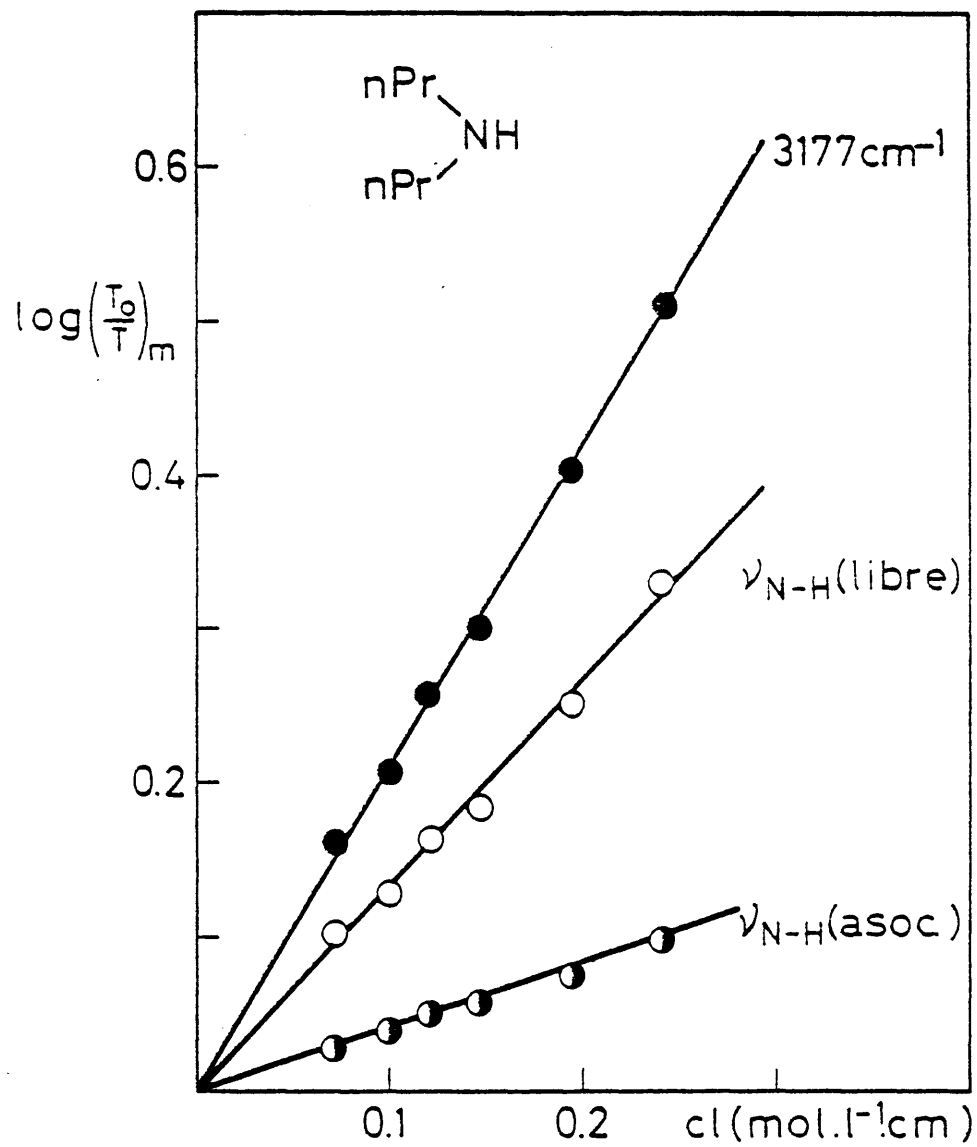


FIG. II-25.

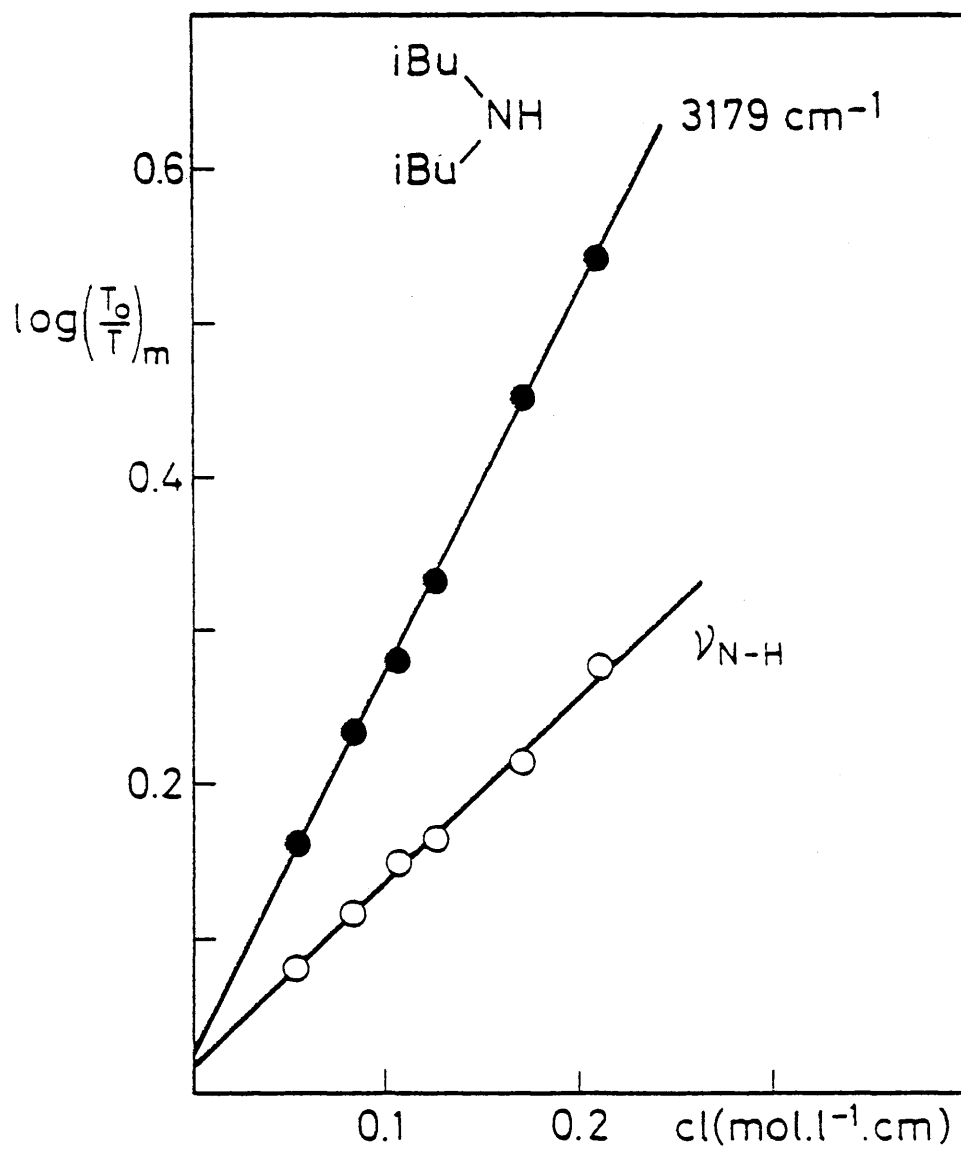


FIG. II-26.

Por la misma razón que en el caso de las alquilaminas, se empleó aquí, para el cálculo del área integrada, solamente el programa IRBAND, ya que es el único método con el que se puede separar las bandas presentes en el intervalo registrado con suficiente garantía. Las funciones ajustadas (lorentzianas como en el caso anterior), así como la envolvente, pueden verse en las Figuras II-11 y II-12 dibujadas en trazo continuo. También puede observarse en estas representaciones cómo se ajusta la suma de las funciones teóricas a las medidas experimentales.

A continuación, se incluyen las Tablas XVII a XXVII en las que aparecen los valores calculados para los parámetros aparentes de las bandas. Los valores de c_1 se eligen de forma que la absorbancia en el máximo de la envolvente original tenga un valor entre 0,2 y 0,8, si bien, como en el caso anterior de las alquilaminas, al eliminar las contribuciones de otras bandas, la de tensión N-H tenga una absorbancia, en algunos casos, menor que 0,2.

En los casos en que aparece banda de asociación, la intensidad de esta se suma a la de la banda de amina libre, y esta intensidad suma es la utilizada en el cálculo de la intensidad absoluta. Para la absorbancia en el máximo, se toma el valor de la envolvente y en cuanto a la anchura media se da la de la banda de la amina libre. El valor del coeficiente de extinción es el calculado a partir de la absorbancia en el máximo de la envolvente.

TABLA XVII (*)

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la dimetilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
2,001	0,6148	3,072	42,35	43,07	2,152
1,487	0,4339	2,918	42,76	31,95	2,148
1,283	0,3815	2,973	40,47	27,66	2,156
1,044	0,2941	2,817	43,74	22,86	2,189
0,901	0,2631	2,920	44,92	19,49	2,164
0,682	0,1609	2,363	42,19	14,99	2,197

TABLA XVIII

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la metiletilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
2,636	0,5483	2,080	71,24	59,39	2,253
2,110	0,4397	2,084	71,23	48,97	2,321
1,568	0,3144	2,005	70,86	35,52	2,265
1,318	0,2910	2,208	66,47	30,96	2,349
1,055	0,2236	2,119	66,46	24,06	2,281
0,784	0,1704	2,174	67,26	17,60	2,394

(*) Para ésta y las sucesivas tablas del presente apartado (XVIII a XXVIII) las unidades correspondientes son: cl : $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$; ϵ_m^a : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$: cm^{-1} ; B' : cm^{-1} ; B : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$ y A : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$.

TABLA XIX

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la metilbutilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
3,158	0,6532	2,068	67,66	70,45	2,231
2,527	0,5026	1,989	67,94	57,48	2,275
1,879	0,3771	2,007	68,19	43,22	2,300
1,579	0,3365	2,131	65,94	36,90	2,337
1,319	0,2612	1,980	66,32	31,08	2,356
0,939	0,1974	2,102	68,71	23,65	2,519

TABLA XX

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la metilisopropilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
2,460	0,5168	2,100	70,17	61,45	2,498
1,780	0,3719	2,089	69,57	43,11	2,422
1,323	0,2739	2,070	72,97	33,32	2,519
1,112	0,2444	2,198	69,06	27,88	2,507
0,890	0,1947	2,188	70,17	22,48	2,526
0,661	0,1458	2,206	75,24	17,71	2,679

TABLA XXI

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la dietilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
2,971	0,4953	1,667	99,83	7,018	2,362
2,212	0,3651	1,651	98,11	53,21	2,406
1,765	0,3159	1,790	99,40	44,17	2,503
1,410	0,2468	1,750	97,71	34,43	2,441
1,049	0,1830	1,745	100,71	26,20	2,497
0,886	0,1618	1,826	97,22	22,31	2,517

TABLA XXII

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la etilbutilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
1,961	0,3367	1,717	95,23	46,11	2,352
1,570	0,2693	1,715	99,33	38,32	2,441
1,167	0,2008	1,721	98,47	28,18	2,415
0,986	0,1830	1,856	97,35	24,91	2,526
0,786	0,1450	1,838	99,31	20,75	2,629
0,587	0,1086	1,850	95,62	14,83	2,529

TABLA XXIII

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la etilisopropilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
2,122	0,4149	1,955	103,89	57,49	2,710
1,695	0,3100	1,829	103,57	44,17	2,607
1,229	0,2302	1,873	104,72	33,33	2,712
1,033	0,2028	1,963	104,71	27,47	2,659
0,827	0,1547	1,871	107,54	22,71	2,746
0,676	0,1305	1,930	108,68	18,67	2,763

TABLA XXIV

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la dipropilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
1,822	0,3511	1,927	78,45	45,97	2,523
1,458	0,2712	1,860	84,35	37,83	2,595
1,084	0,1997	1,842	83,06	27,47	2,534
0,886	0,1792	2,023	78,42	23,20	2,619
0,761	0,1403	1,844	79,02	20,25	2,661
0,527	0,1108	2,095	79,55	13,96	2,639

TABLA XXV

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la dibutilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
1,779	0,3352	1,884	93,54	46,12	2,592
1,424	0,2725	1,914	95,82	37,62	2,641
1,178	0,2098	1,781	94,65	31,40	2,666
0,916	0,1600	1,747	94,42	24,00	2,620
0,733	0,1446	1,973	94,65	19,71	2,689
0,545	0,1039	1,906	97,58	14,71	2,699

TABLA XXVI

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la diisopropilamina

$cl \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
1,743	0,2808	1,611	101,59	47,51	2,726
1,395	0,2232	1,600	101,34	38,75	2,778
1,037	0,1600	1,543	104,06	28,30	2,729
0,871	0,1411	1,620	102,02	24,58	2,820
0,697	0,1078	1,547	102,34	18,73	2,685
0,518	0,0850	1,641	103,06	14,89	2,871

TABLA XXVII

Parámetros aparentes: banda ν_{N-H} de la diisobutilamina

$c \times 10$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ϵ_m^a	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$	B'	$B \times 10^{-2}$
2,088	0,3247	1,555	84,44	36,27	1,737
1,671	0,2753	1,648	86,03	34,42	2,060
1,242	0,2087	1,680	82,67	27,92	2,248
1,044	0,1921	1,840	88,45	24,90	2,385
0,836	0,1494	1,787	86,59	18,78	2,246
0,521	0,1062	2,034	81,61	12,75	2,447

Como en casos anteriores, a partir de las representaciones de estos parámetros aparentes pueden calcularse los valores de los parámetros reales. No ha parecido conveniente realizar el cálculo del coeficiente de extinción y de la anchura media, debido a que los valores que se obtendrían para dichos parámetros no tendrían un sentido físico claro.

Se incluyen a continuación las representaciones de la intensidad integrada, \underline{B} , frente a $\underline{\log(T_0/T)_m}$, agrupando las diversas dialquilaminas en series en las que se mantiene fijo uno de los radicales y se varía el segundo (Fig. II-27 a II-32).

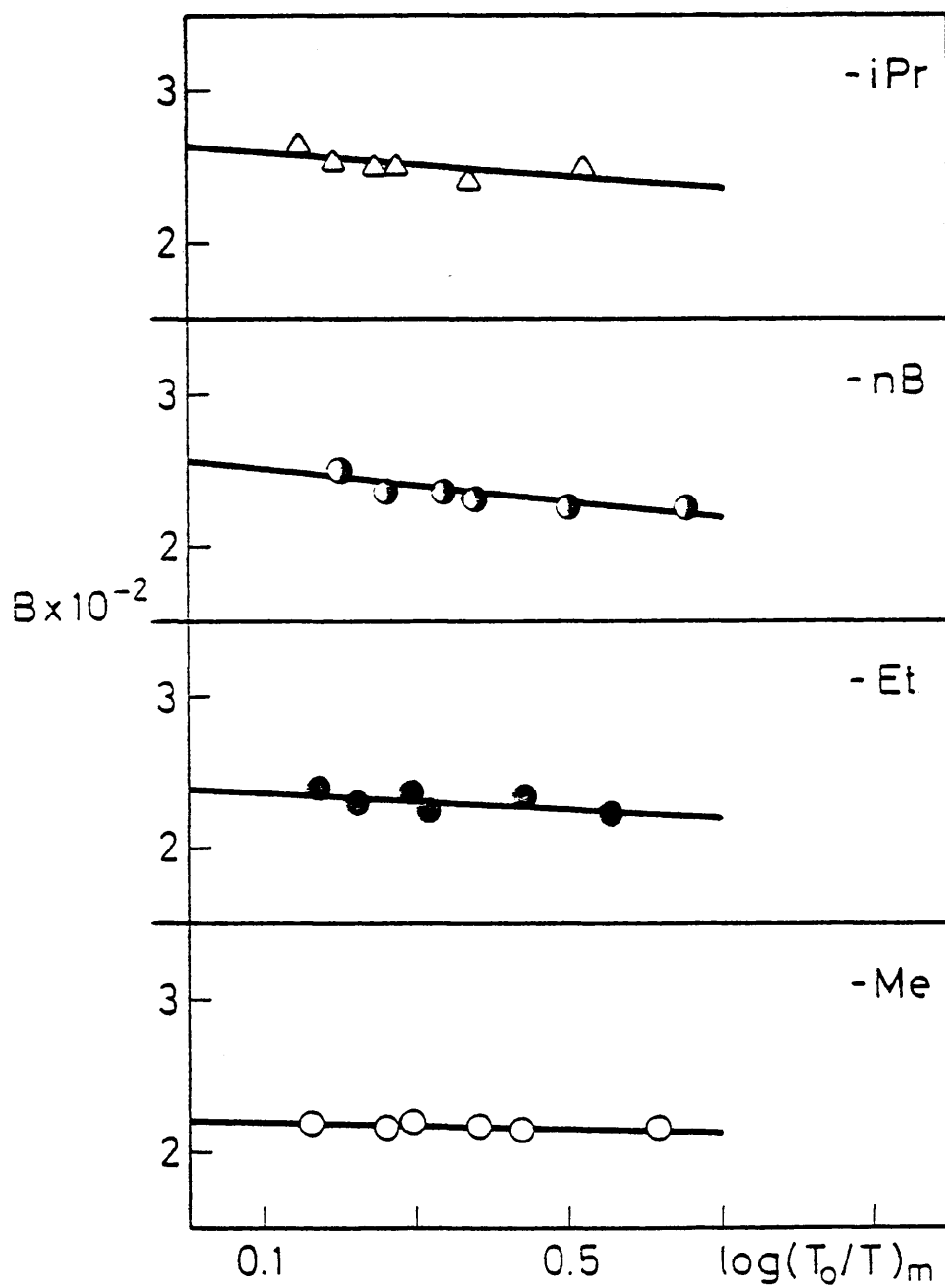


FIG. II-27. Serie de las metilalquilaminas.

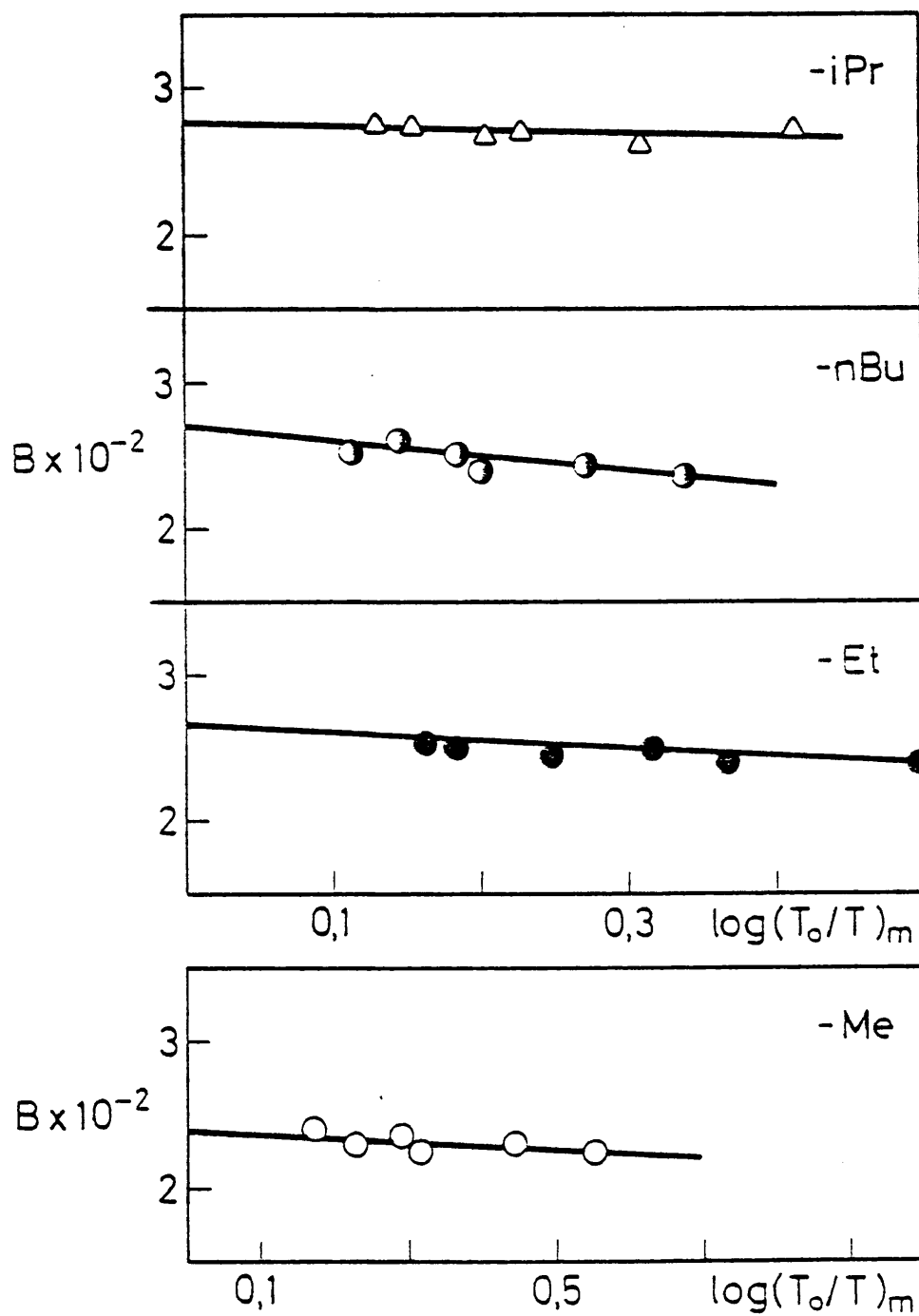


FIG. II-28. Serie de las Etilalquilaminas.

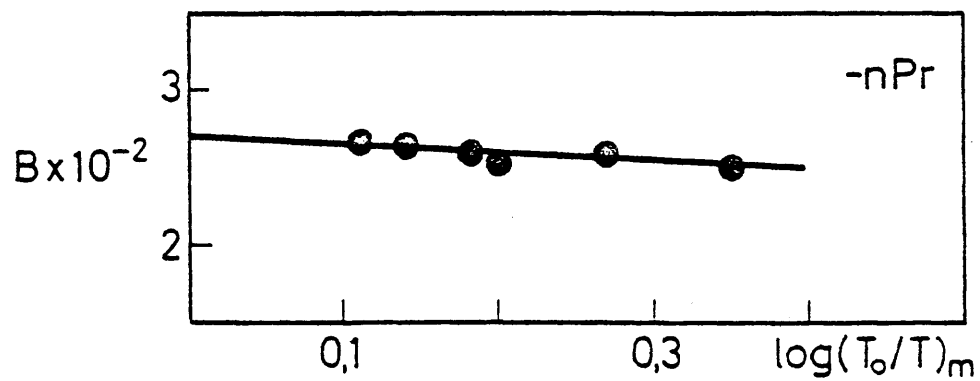


FIG. II-29. Dipropilamina.

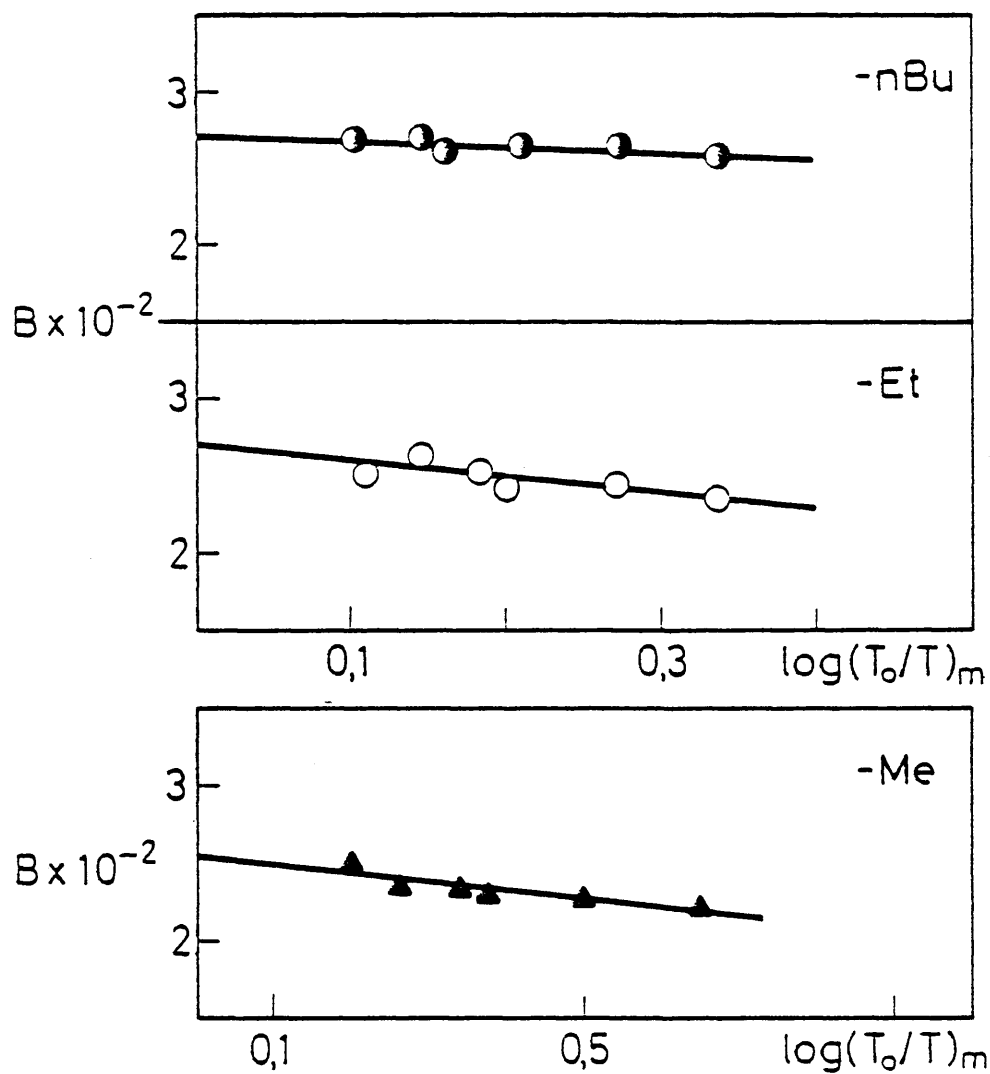


FIG. II-30. Serie de los n-butilalquilaminas.

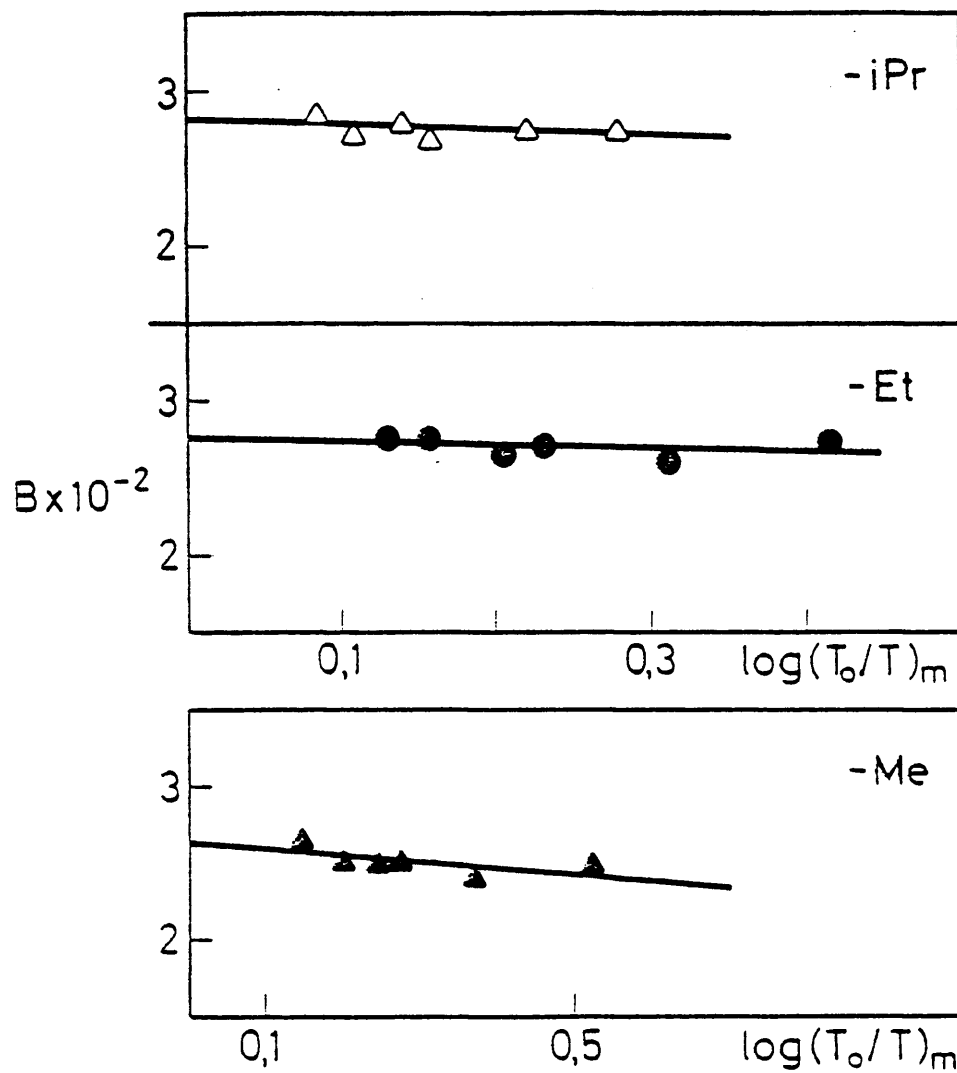


FIG. II-31. Serie de las iso-propilalquilaminas.

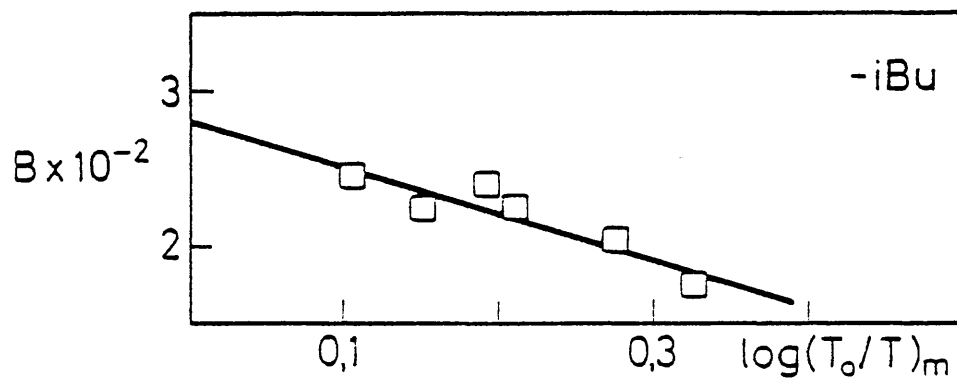


FIG. II-32. Diisobutilamina.

En la Tabla XXVIII se resumen los valores obtenidos para la intensidad absoluta, A , a partir de estas representaciones, así como el error del cálculo y el coeficiente de correlación de las distintas regresiones. Se presentan los resultados agrupados por series.

TABLA XXVIII

Intensidad absoluta de la banda ν_{N-H} de las dialquilaminas.

R \ R'		-Me	-Et	-nPr	-nBu	-iPr	-iBu
-Me	$A \times 10^{-2}$	$2,20 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,9$	---	$2,54 \pm 0,06$	$2,64 \pm 0,08$	---
	r	-0,78	-0,60	---	-0,87	-0,64	---
-Et	$A \times 10^{-2}$	$2,4 \pm 0,9$	$2,63 \pm 0,02$	---	$2,69 \pm 0,07$	$2,76 \pm 0,06$	---
	r	-0,60	-0,87	---	-0,83	-0,46	---
-nPr	$A \times 10^{-2}$	---	---	$2,70 \pm 0,05$	---	---	---
	r	---	---	-0,77	---	---	---
-nBu	$A \times 10^{-2}$	$2,54 \pm 0,06$	$2,69 \pm 0,07$	---	$2,73 \pm 0,03$	---	---
	r	-0,87	-0,83	---	-0,79	---	---
-iPr	$A \times 10^{-2}$	$2,64 \pm 0,08$	$2,76 \pm 0,06$	---	---	$2,82 \pm 0,09$	---
	r	-0,64	-0,46	---	---	-0,35	---
-iBu	$A \times 10^{-2}$	---	---	---	---	---	$2,8 \pm 0,1$
	r	---	---	---	---	---	-0,91

III. INTERPRETACION DE RESULTADOS

III.1. PARAMETROS ESTRUCTURALES PARA LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

Como se vio en el apartado I.1. de esta Memoria, la relación entre la intensidad absoluta de una banda de absorción y la distribución electrónica de la molécula, viene dada por la ecuación |1|

$$A_i = \frac{\nu_i}{\omega_i} \frac{N\pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad |1|$$

Como se indicó también entonces, el cálculo de la variación del momento dipolar de la molécula, $\vec{\mu}$, con respecto a la coordenada normal de vibración, que en el caso que se desarrolla en este trabajo será Q_{N-H} , se complica considerablemente en moléculas que no poseen un elevado grado de simetría o con un número de átomos mayor de seis, que es lo que ocurre en las moléculas que aquí se estudian. Por esta razón, los datos experimentales obtenidos se relacionan con parámetros estructurales que, de alguna forma, dan idea de la distribución electrónica de las moléculas.

En los compuestos estudiados en este trabajo,

varían los radicales unidos al grupo funcional N-H. Cada uno de esos radicales ejerce distinta influencia sobre la distribución electrónica, influencia que dependerá del poder de cesión o captación de electrones de cada uno de los radicales, así como del volumen de estos radicales, que puede dar lugar a impedimentos estéricos, que son, a veces, de gran importancia.

Como queda ya expuesto en otra parte de esta Memoria, los compuestos que se estudian en el presente trabajo, se han elegido de manera que puedan distribuirse en series, en las que uno de los radicales unidos al grupo N-H permanece constante, mientras que el segundo radical varía, y con él, el entorno químico del enlace N-H.

Así se tiene la serie de las N-alquilanilinas, en las que el radical que varía, y que por lo tanto será el responsable de la variación de la intensidad, es el radical alquílico, mientras que el anillo bencénico es común a todos los compuestos de la serie y por lo tanto su influencia sobre la intensidad será constante en todos ellos.

La variación que el radical alquílico producirá sobre la intensidad es atribuible, principalmente, al efecto inductivo de dicho radical, que variará según la longitud y ramificación de la cadena alquílica. También tendrá influencia sobre la intensidad el efecto estérico de los radicales sustituyentes, debido a que el volumen del

anillo bencénico es considerable y puede dar lugar a impedimentos estéricos que serán especialmente importantes al crecer la cadena alifática en longitud o en ramificación.

Se amplía la serie de las N-alquilanilinas, midiendo la intensidad de las bandas ν_{N-H} de la anilina y de la difenilamina, en las que el radical variable sería -H y -Ph, respectivamente.

La segunda serie que se considerará es la de las alquilaminas, en la que el radical alquilico varía desde el etilo al isobutilo. En este caso, sólo se relacionará la intensidad de las bandas de tensión N-H de estos compuestos con el efecto inductivo del radical sustituyente, ya que aquí el impedimento estérico será prácticamente nulo al ser dos hidrógenos los otros sustituyentes del átomo de nitrógeno.

Siguiendo el mismo criterio de mantener constante un radical y variar el segundo, se han distribuido las dialquilaminas estudiadas en cuatro series: metilalquilaminas, etilalquilaminas, n-butilalquilaminas e isopropilalquilaminas. Se ha ampliado el estudio con la di-propil y diiso-butilamina.

En este caso, el parámetro estructural a relacionar con la intensidad, es el efecto inductivo. El efecto estérico no parece influir de manera notable en la intensidad, y por lo tanto no se ha considerado.

En el apartado I.1. se habló también del efecto hiperconjugativo, como otro parámetro estructural de los radicales alquílicos que influye en bastante medida en la intensidad de las bandas de absorción de un enlace determinado. Debido a que solamente aparece este efecto en moléculas con electrones π , su influencia ha de ser prácticamente nula en las moléculas que se estudian en este caso y por consiguiente no se ha tenido en cuenta.

Como valores del efecto inductivo de los radicales alquílicos, se han tomado los dados por Senent, Melches y Estebas (73). Estos autores, basándose en las ideas dadas por Smith y colaboradores (74), calculan los valores del efecto inductivo, $+I$, mediante un método propio en el que evalúan la distribución de cargas en el interior de la molécula, y a partir de los llamados diagramas de inducción, calculan el efecto inductivo de los radicales alquílicos correspondientes. Los valores dados por estos autores para los radicales presentes en las aminas y anilinas estudiadas por nosotros, se indican en la Tabla XXIX. El valor correspondiente al radical iso-butilo, se ha tomado de Gallego, Sanchez y Morcillo (2), que lo calculan siguiendo el método expuesto por Senent y colaboradores (73).

Por otro lado, Taft (12) propone las constantes de reactividad, σ^* , como una medida del efecto inductivo de los distintos radicales. Este autor calcula estos valores

a partir de las reacciones de hidrólisis de ésteres. Los valores dados por Taft para esta constante se incluyen también en la Tabla XXIX de este apartado. Varios autores (2,14) han demostrado que la relación entre ρ y σ^* es lineal, por lo que se puede decir que las representaciones de los valores de la intensidad frente a ρ o σ^* son totalmente equivalentes. Se observa, no obstante, que el orden de variación del efecto inductivo medido por ρ es: $H < Me < Et < n-Pr < n-Bu < i-Bu < i-Pr$, mientras que se altera ligeramente esta secuencia al considerar las constantes de Taft, quedando: $H < Me < Et < n-Pr < i-Bu < n-Bu < i-Pr$.

También de los estudios llevados a cabo por Taft (12) se han tomado los valores de la constante E_s , como medida del efecto estérico de los radicales. Aunque hay otros autores (75,76) que dan valores que evalúan este efecto, se han elegido los proporcionados por Taft por ser el único autor que proporciona datos para todos los radicales que se van a considerar en los diversos compuestos estudiados. Los valores de E_s se incluyen también en la Tabla XXIX. El autor considera poco fiable el valor de esta constante calculado para el radical fenilo, ya que en este caso los efectos eléctricos de la nube electrónica que posee el anillo bencénico son mucho más importantes que el efecto que pueda causar el volumen del propio anillo.

TABLA XXIX

Parámetros estructurales, $+I$, σ^* y E_s , de diversos radicales, referidos al hidrógeno

R	+I	σ^*	E_s
-H	0,0000	0,000	0,00
-Me	0,0575	-0,490	-1,24
-Et	0,0675	-0,590	-1,31
-nPr	0,0685	-0,605	-1,60
-nBu	0,0700	-0,620	-1,63
-iPr	0,0765	-0,680	-1,71
-iBu	0,0711	-0,615	-2,17
-Ph	----	0,11	-3,79

Las ecuaciones que relacionan la intensidad absoluta de las bandas de tensión de un enlace determinado y los parámetros estructurales de la molécula, son de tres tipos, como ya se explicó anteriormente en esta Memoria.

La primera de ellas es:

$$A = A_0 + \rho\sigma \quad |29|$$

en la que σ toma los valores de las constantes de reactividad de Taft, σ^* , como medida del efecto inductivo de los radicales sustituyentes, o bien los de las constantes estéricas de Taft, E_s , como medida del efecto del volumen de

esos mismos radicales. En algún caso $\underline{\sigma}$ tomará los valores de la suma de esos dos parámetros $\underline{\sigma^*+E_s}$.

Se utiliza asimismo otra ecuación del tipo de la de Hammett (77), en la que la relación se establece entre los parámetros y el logaritmo de la intensidad

$$\log A = \log A_0 + \rho\sigma \quad |30|$$

Aquí $\underline{\sigma}$ tomará asimismo los valores de $\underline{\sigma^*}$, $\underline{E_s}$ y de $\underline{\sigma^*+E_s}$.

Considerando que, como se ha visto anteriormente, la intensidad es proporcional al cuadrado de la variación del momento dipolar de la molécula, parece lógico considerar otra nueva ecuación en la que se utiliza la raíz cuadrada de los valores de las intensidades, esto es:

$$\sqrt{A} = \sqrt{A_0} + \rho\sigma \quad |31|$$

Diversos autores (13,14,78,79) han discutido la conveniencia de utilizar una u otra de estas ecuaciones, si bien Brown (79) propone la utilización de la ecuación |31|, ya que es la raíz cuadrada de la intensidad la magnitud que en realidad se relaciona con los efectos eléctricos de la molécula.

En el presente trabajo se comprobarán las tres ecuaciones para cada una de las series estudiadas.

III.2. RELACION ENTRE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES Y LA INTENSIDAD

A continuación se estudiará la relación entre los valores de la intensidad de la banda de tensión N-H medidos en este trabajo y los parámetros estructurales citados en el apartado anterior.

a) Anilinas N-sustituídas.

Los valores de la intensidad absoluta de las bandas de tensión N-H de las anilinas estudiadas, así como los valores de la suma de los dos parámetros estructurales: efecto inductivo, σ^* , y efecto estérico, E_s se recogen en la Tabla XXX, los valores de A se dan en las mismas unidades del sistema práctico que en los apartados anteriores, esto es: $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$. Se ha omitido aquí el valor del error que afecta al parámetro A , y que puede verse en la Tabla VIII del apartado II.5a. También se incluyen en esta tabla los valores del $\log A$ y \sqrt{A} . En el caso de la anilina ($-R=-H$) se da como valor de la intensidad, la suma de las intensidades parciales de las dos bandas ν_{N-H} que presenta este compuesto. Los valores de los parámetros estructurales σ^* y E_s pueden verse en la Tabla XXIX del apartado anterior.

TABLA XXX (*)

R	σ^*+E_s	$A \times 10^{-3}$	$\log A$	\sqrt{A}
-H	0,00	3,14	3,50	56,03
-Me	-1,73	1,65	3,22	40,62
-Et	-1,90	1,5	3,2	38,73
-nPr	-2,21	1,18	3,08	34,35
-Ph	-3,68	2,0	3,3	44,72

(*) Para esta y las sucesivas tablas de este apartado (XXXI y XXXII), las unidades correspondientes para \underline{A} son: $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$.

En la Figura III-1 de este apartado se representa la relación entre \underline{A} , $\log A$ y \sqrt{A} y la constante $\underline{\sigma^*}$ de Taft para las anilinas estudiadas.

El valor representado para la anilina es el de la intensidad suma, como ya se ha indicado anteriormente. En un principio parecía lógico pensar que fuese la intensidad de la banda de tensión simétrica de esta molécula la que estuviese relacionada con la intensidad de la banda $\nu_{\text{N-H}}$ de las N-alquilanilinas. No obstante, como puede comprobarse en la representación gráfica de la intensidad \underline{A} frente a la constante de Taft $\underline{\sigma^*}$ en la Figura III-1, el valor de la intensidad para la banda simétrica de la anilina (señalada con $\underline{A_s}$), no guarda ninguna relación con las in-

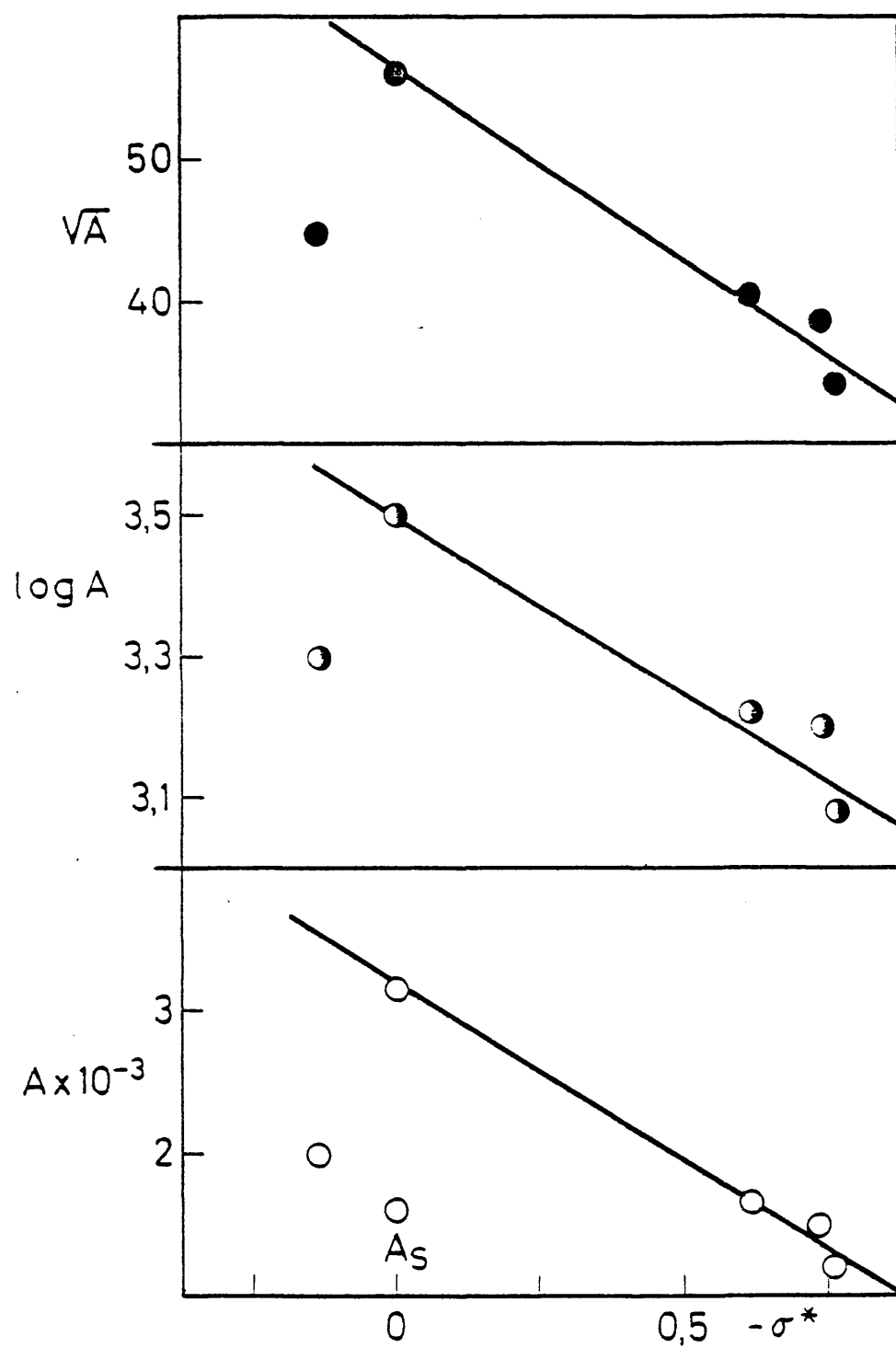


FIG. III-1.

tensidades de las bandas de tensión de las demás anilinas. Puede observarse asimismo, que la difenilamina se desvía considerablemente de la tónica seguida por el resto de las anilinas.

En el caso de las N-alquilanilinas y de la anilina, se observa una relación aproximadamente lineal entre las intensidades (A, log A y \sqrt{A}) y σ^* . Según esta representación se observa que la intensidad crece a medida que disminuye el poder de cesión electrónico de los sustituyentes.

Ya Krueger y Thompson (11) habían observado que, para el caso de compuestos con anillos orto-sustituídos, la ecuación que relaciona la intensidad y los parámetros estructurales debía ampliarse de forma que se considerasen los efectos inductivo y estérico de los sustituyentes; esto es, una ecuación del tipo

$$\log A = \log A_0 + \alpha\sigma_1 + \beta\sigma_2$$

donde σ_1 toma los valores de σ^* , y σ_2 los de E_s .

En el caso de las N-alquilanilinas, como puede apreciarse en la Figura III-2, en la que se han representado los valores de A, log A y \sqrt{A} frente a la suma de las dos constantes σ^* y E_s , dada en la Tabla XXIX, la correlación es mucho mejor que cuando se representan estos mismos valores frente a σ^* . Por lo tanto, en este caso, las ecuaciones |29-31| se convierten en

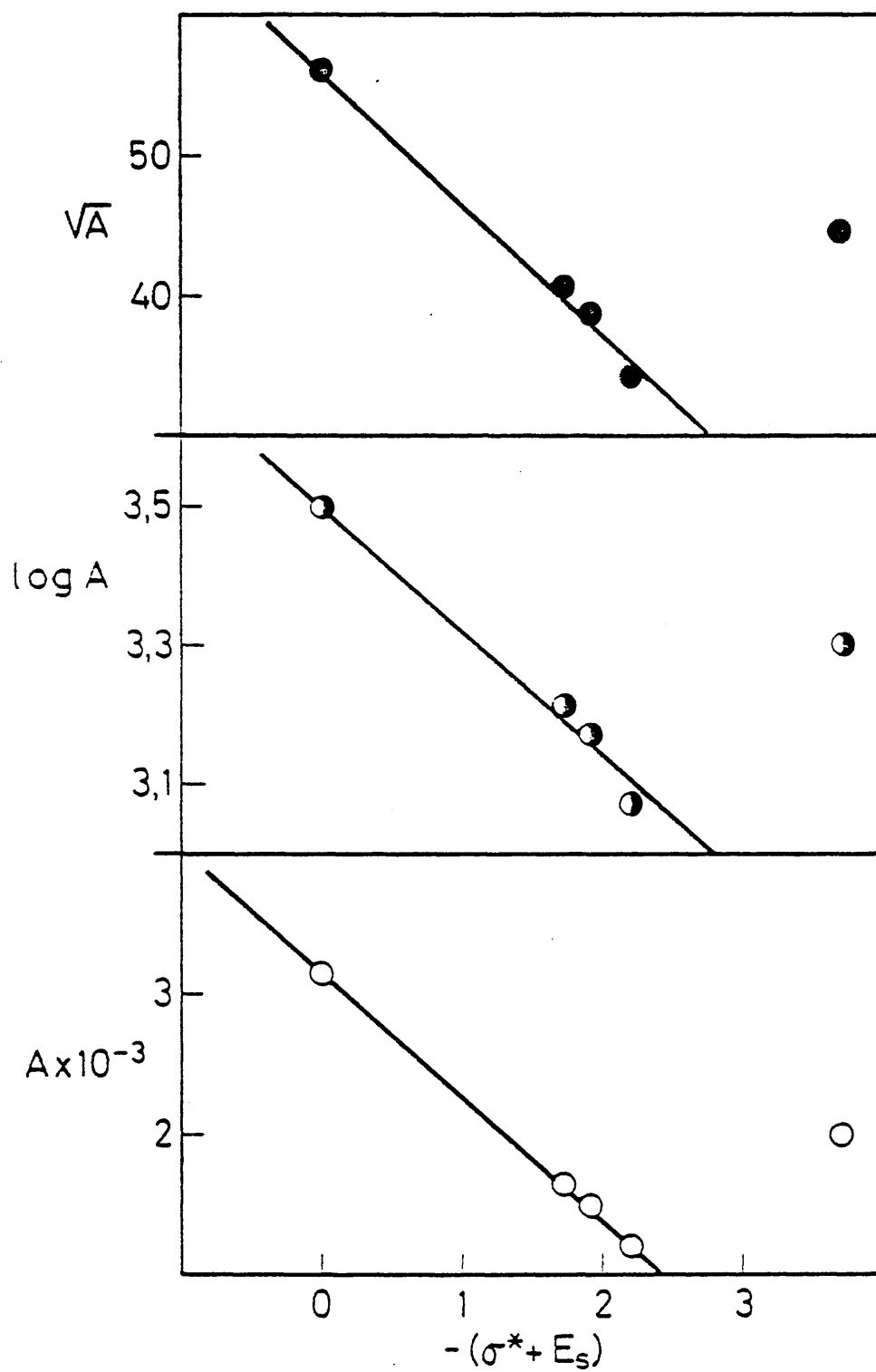


FIG. III-2.

$$A = A_0 + \rho(\sigma^* + E_s)$$

$$\log A = \log A_0 + \rho(\sigma^* + E_s)$$

$$\sqrt{A} = \sqrt{A_0} + \rho(\sigma^* + E_s)$$

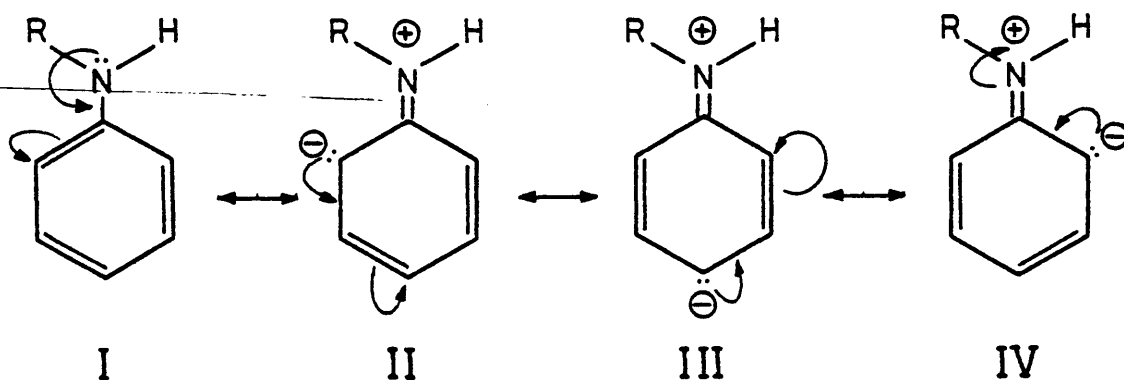
Puede decirse entonces, a la vista de las Figuras III-1 y III-2, que el efecto estérico actúa, en el caso de compuestos aromáticos, como una corrección al valor de σ^* , y las pequeñas desviaciones que se observan en la variación de la intensidad con el efecto inductivo (Fig. III-1) desaparecen al tener en cuenta esa corrección.

No obstante, la variación relativa de la intensidad con la suma de los parámetros σ^* y E_s es de sentido contrario al esperado si solo existiesen esos dos tipos de efectos: es decir, la intensidad de las bandas aumenta a medida que disminuye el carácter donador de electrones de los radicales alquílicos unidos al grupo N-H. Esto estaría en contradicción con la hipótesis de Brown (8) según la cual la intensidad aumentaría en el mismo sentido que el poder de cesión electrónica de los radicales. En estudios llevados a cabo en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas (Universidad Complutense) sobre cetonas (alifáticas y aromáticas), así como en ésteres alifáticos, se comprobó que la intensidad de la banda $\nu_{C=O}$ aumentaba al disminuir el efecto inductivo del radical. Los autores (2-4) atribuyen este sentido en la variación relativa de la intensidad

frente a $+I$ ó $-\sigma^*$ a que, en este tipo de compuestos, el efecto hiperconjugativo de los radicales alquílicos invierte el orden del poder de cesión electrónica, con lo que éste será mayor en el radical metilo e irá disminuyendo a medida que la cadena alifática aumenta en longitud y ramificación. Se observa entonces, considerando este efecto, que la intensidad aumenta a medida que crece el poder de cesión de electrones del radical, de forma que se cumple la hipótesis formulada por Brown.

En el caso de las anilinas, el signo de la pendiente de la regresión de A frente a σ^*+E_s , podría explicarse en términos del efecto mesómero o de resonancia, si bien su influencia no se podrá evaluar cuantitativamente.

El efecto de resonancia es importante por los desplazamientos de cargas que provoca en la molécula. Las distintas estructuras resonantes de los compuestos aquí estudiados, pueden formularse como:



Las medidas de intensidades llevadas a cabo por diversos autores en compuestos con posibilidad de formas resonantes con cargas separadas, sugieren que dichas formas podrían explicar que los valores de la variación del momento dipolar sean grandes y que por lo tanto, la intensidad de la banda también lo sea (ec. |1|).

Por otra parte, a medida que aumenta el efecto inductivo del radical R unido al átomo de nitrógeno, la cesión de electrones será mayor, con lo que se contrarrestará en parte la carga positiva que, en las estructuras II, III y IV soporta el átomo de nitrógeno. Esto provocará que la variación de $\bar{\mu}$ con la coordenada de vibración sea menor y, por lo tanto, la intensidad disminuya respecto a la de aquellas moléculas en que R posee menor poder de cesión electrónica.

En el caso de la difenilamina existe un número mayor de estructuras resonantes, al ser dos los anillos aromáticos que posee la molécula. Esto provocará una deslocalización mayor de la nube electrónica, y en consecuencia una separación mayor de la carga eléctrica en la molécula. Este efecto debe ser el responsable de que la intensidad de la banda ν_{N-H} en esta amina sea mayor de lo que cabría esperar a la vista del valor que para el radical fenilo tiene la suma de las constantes de Taft, σ^* y E_s (Fig. III-2).

b) Alquilaminas.

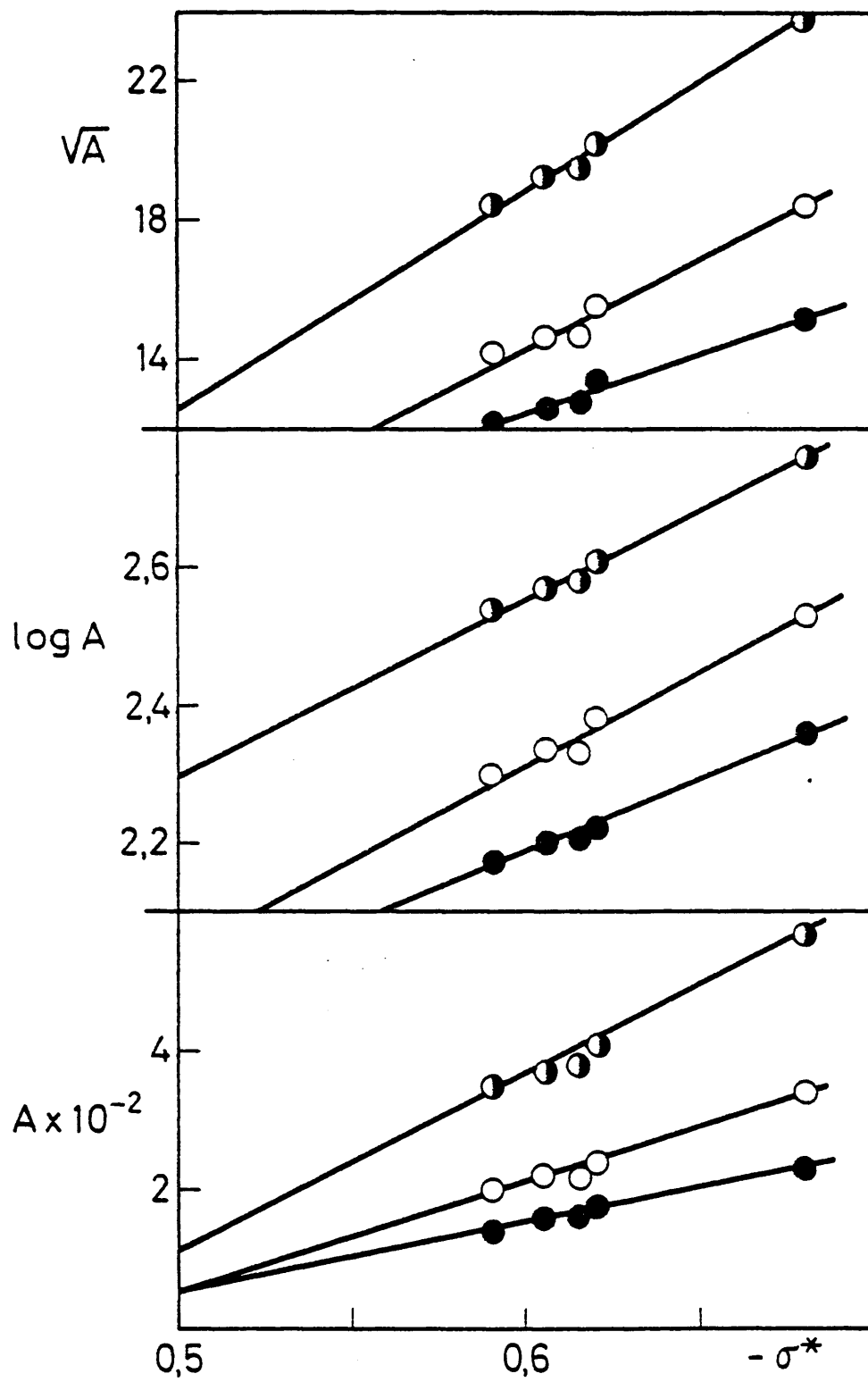
, En este caso, al no existir núcleo aromático en la molécula, no existe efecto de resonancia y, por otra parte, al ser único el radical unido al grupo -NH_2 , el efecto estérico tampoco actúa de manera tan notable como en el caso de las anilinas visto anteriormente. Aquí el único efecto que se considerará es, por lo tanto, el efecto inductivo. En la Tabla XXXI se resumen los valores obtenidos para las intensidades absolutas de las bandas antisimétrica, simétrica y suma de ambas, para las aminas alifáticas primarias estudiadas, los valores de las intensidades \underline{A}_a , \underline{A}_s y \underline{A}_t vienen dados en unidades del sistema práctico, como en apartados anteriores, esto es: $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$. Se suprimen en esta tabla los errores que afectan a la intensidad de cada amina, cuyos valores pueden verse en la Tabla XV del apartado II.5b de esta Memoria. Se incluyen asimismo, en la Tabla XXXI, los valores de $\underline{\log A}$ y $\underline{\sqrt{A}}$ para las dos bandas y la intensidad global.

TABLA XXXI

R	Banda antisimétrica			Banda simétrica			Banda total		
	$A_a \times 10^{-2} \log A_a$	$\sqrt{A_a}$		$A_s \times 10^{-2} \log A_s$	$\sqrt{A_s}$		$A_t \times 10^{-2} \log A_t$	$\sqrt{A_t}$	
-Et	2,03	2,31	14,25	1,47	2,17	12,12	3,48	2,54	18,65
-nPr	2,17	2,34	14,73	1,6	2,20	12,65	3,7	2,57	19,24
-nBu	2,4	2,4	15,49	1,78	2,25	13,34	4,1	2,61	20,25
-iPr	3,40	2,53	18,44	2,3	2,4	15,17	5,7	2,8	23,87
-iBu	2,16	2,33	14,70	1,63	2,21	12,77	3,8	2,6	19,49

En la Figura III-3 que se incluye a continuación, puede apreciarse la relación lineal existente entre A , $\log A$ ó \sqrt{A} y la constante σ^* , tanto para las bandas ν_{N-H} antisimétrica y simétrica de estas moléculas, como para la intensidad suma de las dos bandas.

En este caso, la variación de la intensidad frente a σ^* se ajusta prácticamente igual a cualquiera de las tres ecuaciones propuestas. Puede observarse en la Figura III-3, que la intensidad, en este caso, aumenta en el mismo sentido que lo hace el efecto inductivo del radical en cuestión. Esto hace pensar que, al contrario de lo que sucede con las N-alquilanilinas, el efecto más importante que actúa sobre el enlace N-H por parte del radical alquílico es este efecto inductivo.



- Tensión N-H simétrica.
- Tensión N-H antisimétrica.
- ◐ Intensidad suma.

FIG. III-3.

c) Dialquilaminas.

En el caso de las dialquilaminas, el efecto de los radicales más notable a considerar es el efecto inductivo, como en el caso anterior de las alquilaminas. No obstante, debido a que son dos los radicales alquilicos que están unidos al grupo $-NH$, y que puede existir una cierta interacción entre ellos, se estudió la variación de la intensidad de las bandas ν_{N-H} de los compuestos de cada serie frente al efecto estérico de estos sustituyentes, no encontrándose ninguna relación entre dicha variación y este parámetro molecular.

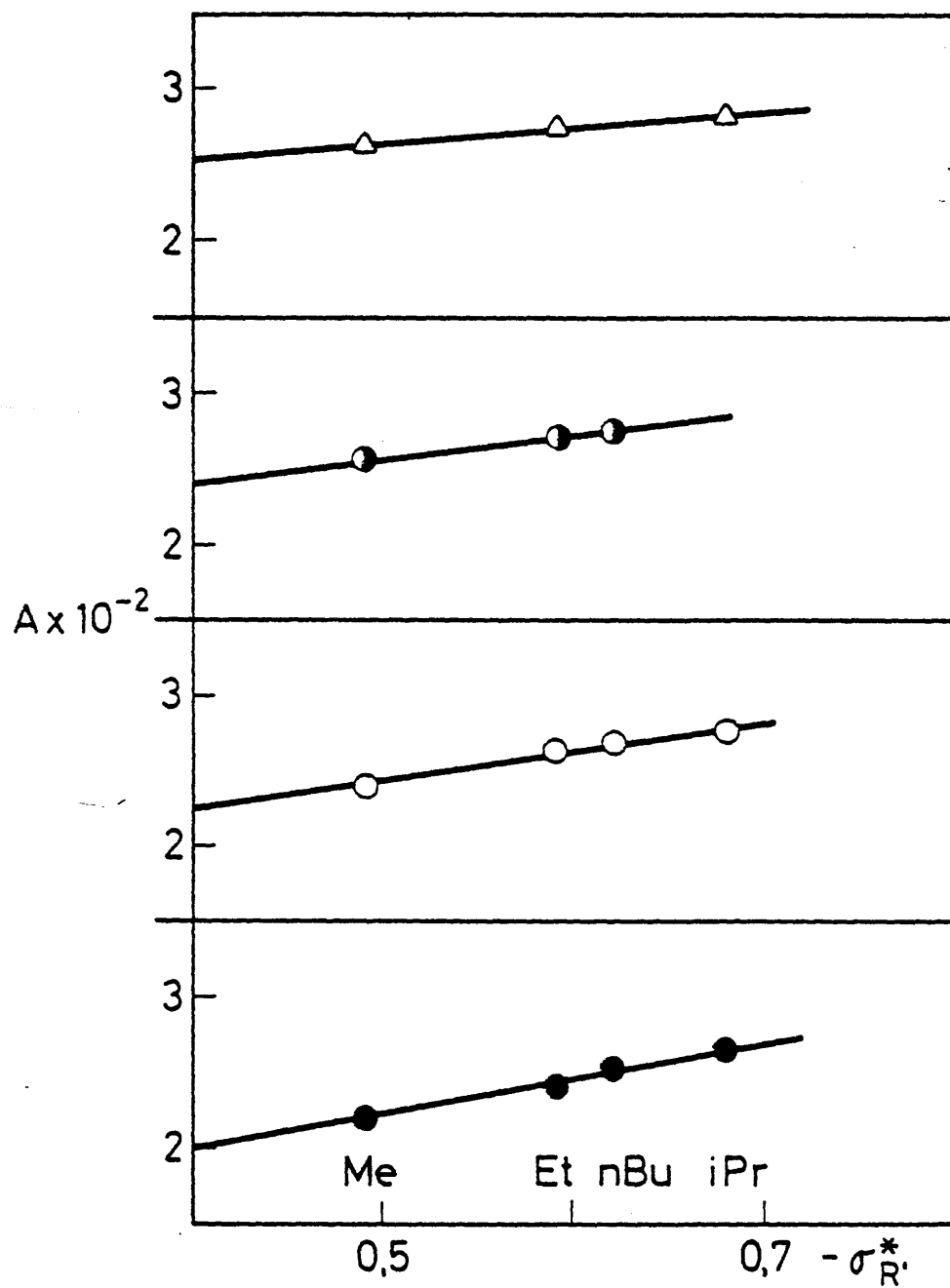
Para el estudio sistemático de la variación de A , $\log A$ y \sqrt{A} frente a σ^* , se han distribuido los compuestos estudiados dentro de este apartado, en cuatro series, en las que se ha mantenido constante uno de los radicales sustituyentes, variando el segundo. Se amplía el trabajo con la dipropil y la diisobutilamina, que no forman serie con ninguna de las otras dialquilaminas estudiadas.

En la Tabla XXXII se resumen los valores de la intensidad integrada absoluta de las bandas ν_{N-H} de estos compuestos, en unidades del sistema práctico, $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$, además de $\log A$ y \sqrt{A} . Se incluyen también los valores de la suma de la constante de reactividad de Taft del radical que permanece fijo en cada serie, σ_R^* , y la del radical variable, $\sigma_{R'}^*$.

TABLA XXXII

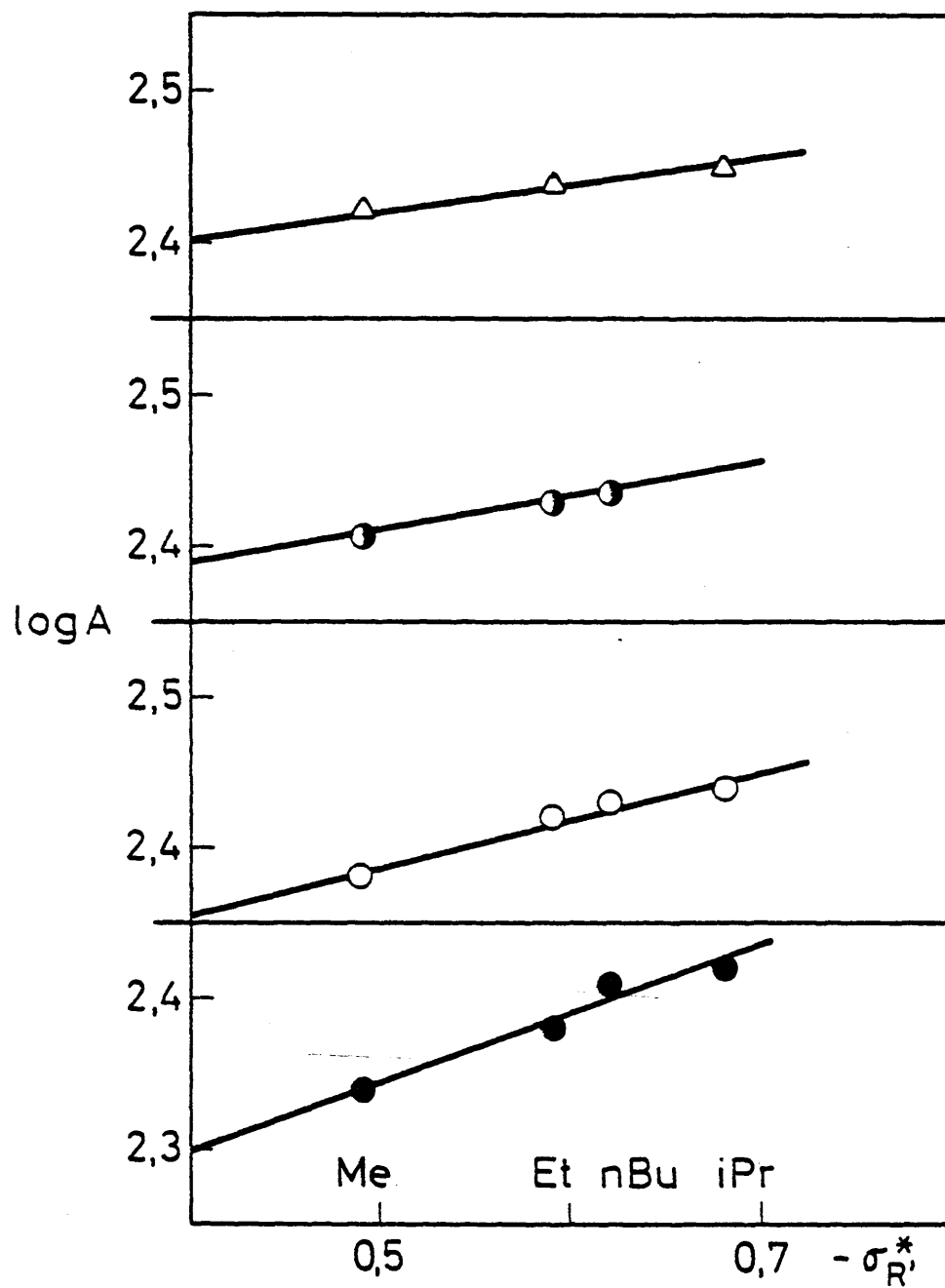
R	R'	$-(\sigma_R^* + \sigma_{R'}^*)$	$A \times 10^{-2}$	$\log A$	\sqrt{A}
-Me	-Me	0,980	2,20	2,34	14,83
	-Et	1,080	2,4	2,38	15,46
	-nBu	1,110	2,54	2,41	15,94
	-iPr	1,170	2,64	2,42	16,25
-Et	-Me	1,080	2,4	2,38	15,46
	-Et	1,180	2,63	2,42	16,22
	-nBu	1,210	2,69	2,43	16,40
	-iPr	1,270	2,76	2,44	16,61
-nBu	-Me	1,110	2,54	2,41	15,94
	-Et	1,210	2,69	2,43	16,40
	-nBu	1,240	2,73	2,44	16,52
-iPr	-Me	1,170	2,64	2,42	16,25
	-Et	1,270	2,76	2,44	16,61
	-iPr	1,360	2,82	2,45	16,79
-nPr	-nPr	1,210	2,70	2,43	16,43
-iBu	-iBu	1,230	2,8	2,45	16,73

A continuación, en las Figuras III-4 a III-6, se puede ver la variación de la intensidad de las cuatro series estudiadas, frente a σ^* . Se observa en estos cuatro



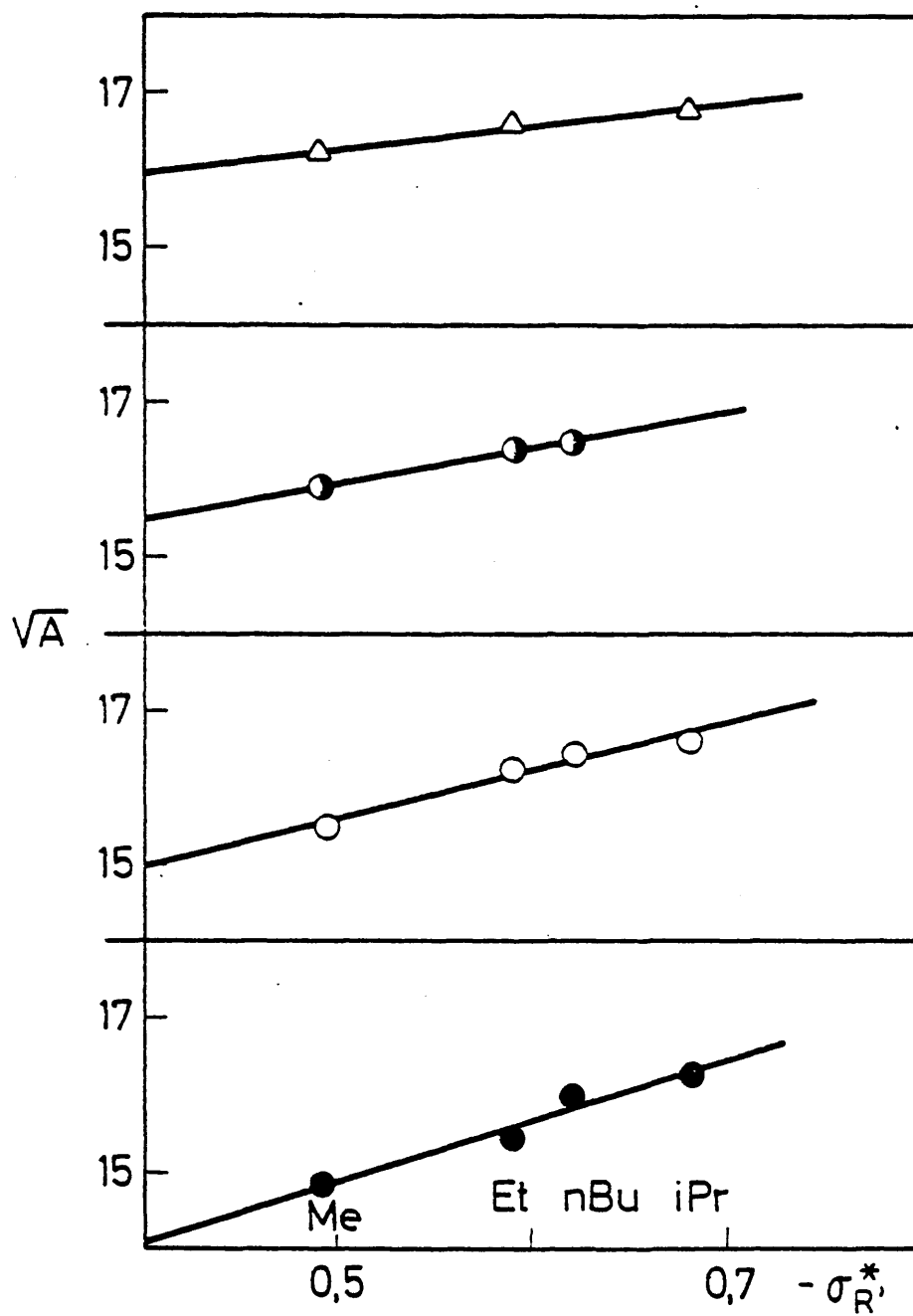
- Serie de las metilalquilaminas.
- Serie de las etilalquilaminas.
- ◐ Serie de las n-butilalquilaminas.
- △ Serie de las isopropilalquilaminas.

FIG. III-4.



- Serie de las metilalquilaminas.
- Serie de las etilalquilaminas.
- ⊙ Serie de las n-butilalquilaminas.
- △ Serie de las isopropilalquilaminas.

FIG. III-5.



- Serie de las metilalquilaminas.
- Serie de las etilalquilaminas.
- Serie de las n-butilalquilaminas.
- △ Serie de las isopropilalquilaminas.

FIG. III-6.

casos la correlación que existe entre los dos parámetros, pudiéndose usar indistintamente cualquiera de las ecuaciones propuestas como relación entre la intensidad y los parámetros estructurales. Esta variación es, igual que en el caso de las alquilaminas (Fig. III-3), creciente según aumenta el efecto del radical variable.

Como puede observarse en la Tabla comparativa que se incluye a continuación, en las dialquilaminas, cuando se calcula la ordenada en el origen, A_0 , de las regresiones de A frente a σ^* para cada serie, su valor coincide con el de la intensidad de la banda ν_{N-H} simétrica, A_s , de la amina alifática primaria correspondiente al radical que, en cada serie de dialquilaminas, permanece constante.

$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{A} \end{matrix}$	-Me	-Et	-nBu	-iPr
$A_0 \times 10^{-2}$	$1,03 \pm 0,07$	$1,47 \pm 0,03$	$1,82 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,02$
$A_s \times 10^{-2}$	---	$1,47 \pm 0,07$	$1,78 \pm 0,07$	$2,30 \pm 0,2$

Como se recordará, en el caso de las N-alquil-anilinas, al hacer la regresión de la intensidad, A , frente al valor de la suma de los efectos inductivo y estérico, $\sigma^* + E_s$, la ordenada en el origen coincidía con el valor de la intensidad suma de las dos bandas que presenta la anilina.

En la Figura III-7 se puede estudiar la variación de la intensidad de todas las dialquilaminas estudiadas frente a la suma, $\sigma_R^* + \sigma_{R'}^*$, de las constantes de reactividad de Taft de los dos radicales, R y R' , de cada uno de los compuestos incluidos en este apartado. La variación es, también en este caso, lineal y de pendiente positiva al representarlo frente a $-\sigma^*$.

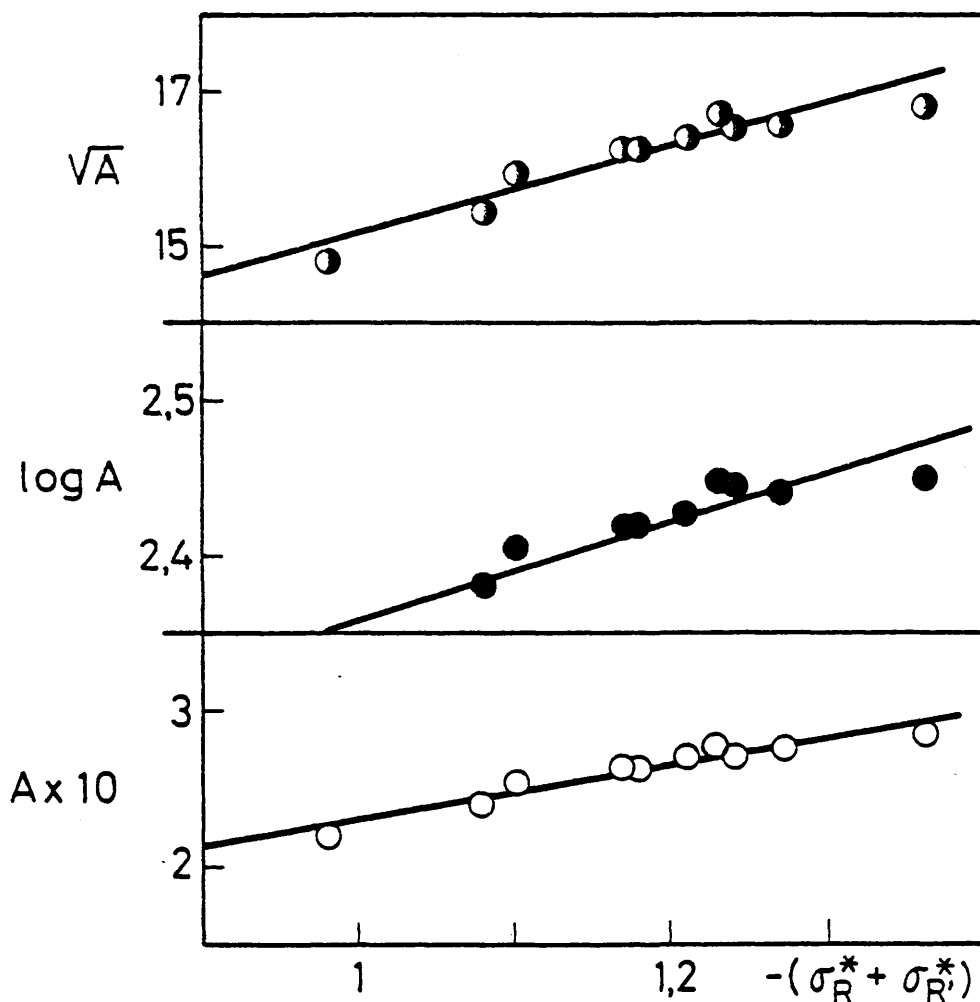


FIG. III-7.

III.3. ISOMERIA ROTACIONAL

La existencia de isómeros rotacionales estables de una molécula se hace patente, en el espectro infrarrojo, por el desdoblamiento de algunas de las bandas. En el caso concreto de las aminas, la presencia de isómeros rotacionales puede atribuirse a que está ligeramente impedido el giro de los radicales unidos al grupo amino, alrededor del eje que contiene al enlace C-N. El motivo principal de este impedimento ~~debe ser el volúmen de los radicales~~, lo que origina que unas posiciones estén más favorecidas que otras. La isomería rotacional en las aminas da lugar a que algunas de las bandas, debidas a las vibraciones de tensión y flexión de algunos enlaces, presenten hombros, ya que la diferencia de frecuencia entre los máximos de las bandas, correspondientes a distintos isómeros, es pequeña y, por lo tanto, no llegan a separarse completamente.

Verma (59) estudió teóricamente el fenómeno de la isomería rotacional en el caso de la dietilamina, dando las estructuras de seis posibles isómeros que podrían diferenciarse espectroscópicamente. La existencia de isómeros, tanto en aminas alifáticas secundarias, como en las N-alquilanilinas, ha sido estudiada experimentalmente por diversos autores (49,50,60), como queda reflejado en el apartado II.3. de la presente Memoria, en el que se hizo un

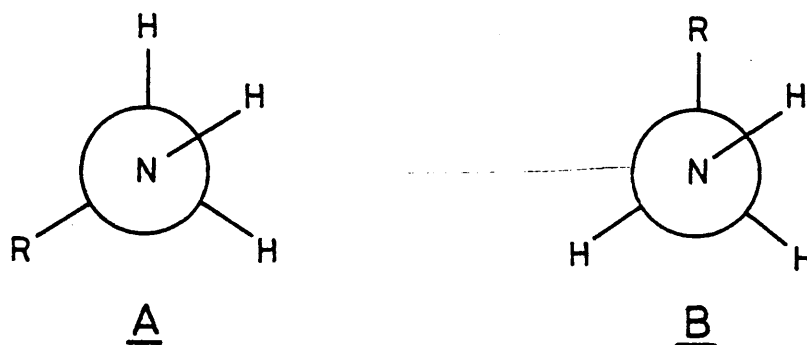
resumen de los antecedentes bibliográficos del tema.

En algunas aminas estudiadas en este trabajo, se han encontrado suficientes evidencias experimentales de la existencia de estos rotámeros. Así, en el caso de la N-Etilanilina y N-Propilanilina, se observa la aparición de un hombro sobre el ala de altas frecuencias de la banda de tensión N-H (Fig. II-3), hombro que no presenta la banda de esta misma vibración en el caso de la N-Metilanilina. La banda $\nu_{\text{N-H}}$ de esta última anilina presenta un perfil análogo al de la difenilamina, cuya banda $\nu_{\text{N-H}}$ puede verse en la Figura II-2.

En la Tabla XXXII de este apartado se recogen los valores para las frecuencias a que aparecen los máximos de absorción de las bandas de vibración $\nu_{\text{N-H}}$ de los diferentes rotámeros presentes en las N-alquilanilinas estudiadas, así como los valores obtenidos en este trabajo para la intensidad absoluta (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$), coeficiente de extinción en el máximo (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) y anchura media (en cm^{-1}), de las diferentes bandas. Los valores de estos parámetros se han calculado según el método de integración expuesto en el apartado II.4a. No se incluyen los valores obtenidos para cada uno de los espectros registrados a distintos valores del producto \underline{cl} , ni tampoco las regresiones realizadas para calcular, mediante extrapolación para $\log(T_0/T)_m \rightarrow 0$, los valores de los parámetros característicos \underline{A} , $\underline{\epsilon}_m$ y $\underline{\Delta\nu}_{\frac{1}{2}}$.

Oki y Mutai (50) calculan estos mismos parámetros en el caso de la N-Metil y N-Etilanilina. Las diferencias que se han observado entre sus datos y los obtenidos en este trabajo pueden explicarse porque, si bien estos autores no especifican el criterio que siguen para la separación de las dos bandas que presenta la N-Propilanilina, suponen para esas bandas un perfil de Lorentz. En el caso que aquí se expone, se han ajustado, como ya se ha justificado en el apartado II.4a, una composición producto Cauchy-Gauss al perfil de cada una de las bandas presentes en la zona del espectro registrado, siendo el porcentaje de Lorentz de las bandas de un 80-85% aproximadamente (columna P_C de la Tabla VII).

Para asignar las bandas observadas a los distintos rotámetros, deben considerarse, en primer lugar, las posibles estructuras espaciales para las anilinas estudiadas. Estas estructuras son:



Se ha utilizado una proyección de Newman para representar la molécula, de forma que el átomo de nitrógeno y el anillo aromático (no representado en la Figura), estén por encima del plano en que se dibuja la molécula. El círculo representa el átomo de carbono α , unido directamente al nitrógeno, mediante el enlace C-N contenido en el eje de giro de la molécula. Se ve así claramente que en la N-Me tilanilina, en la que R sería un átomo de hidrógeno, no existe nada más que una conformación, mientras que en las otras dos moléculas, en las que R es un carbono β respecto al grupo amino, las posibilidades son dos: la conformación A , en la que el átomo de hidrógeno del grupo amino esté entre los dos átomos de hidrógeno sustituyentes del C_α , mientras que en la conformación B , el hidrógeno del grupo N-H está situado entre el C_β y uno de los átomos de hidrógeno del C_α .

Como ya advierten Oki y Mutai (50), esta segunda conformación, tiene más probabilidad de existencia, al existir dos posiciones equivalentes para el hidrógeno del grupo amino, mientras que sólo existe una posición en la que dicho hidrógeno se coloque entre los dos hidrógenos del C_α .

Por otro lado, se observa que la intensidad de la banda que, en estos compuestos aparece a más baja frecuencia, es mayor, por lo que se puede deducir que esta banda pertenece a la vibración ν_{N-H} de la molécula cuando

posee la estructura del rotámero B, esto es, que la banda que aparece hacia 3420 cm^{-1} , puede asignarse al rotámero tipo B y la que tiene su máximo de absorción hacia 3440 cm^{-1} , se asignará a la vibración $\nu_{\text{N-H}}$ del rotámero A. Para comprobar que la asignación propuesta es la correcta, sería necesario realizar algún estudio teórico, al menos aproximado. Sin embargo, este tipo de estudio quedaría fuera de los objetivos propuestos al iniciar la realización de este trabajo.

En la Tabla XXXII se incluye también la asignación de rotámeros propuesta para cada uno de los compuestos estudiados.

TABLA XXXII (*)

Parámetros característicos: bandas $\nu_{\text{N-H}}$ de los isómeros rotacionales de las N-alquilanilinas.

R	$\nu_{\text{N-H}}$	Rotá- mero	$A \times 10^{-3}$	ϵ_m	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}$
-Me	3442,51	A	1,65+0,03	38 +5	27,6+0,8
-Et	3440,02 (h)	A	0,77+0,01	9,1+0,1	53 +3
	3420,20	B	0,74+0,03	20 +1	27,4+0,5
-nPr	3444,38 (h)	A	0,61+0,06	11,5+0,5	45 +4
	3421,22	B	0,58+0,02	15 +2	25,6+0,2

(*) Para esta Tabla las unidades correspondientes son:

$\nu_{\text{N-H}}$: cm^{-1} ; A : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$; ϵ_m : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}$: cm^{-1} .

Parece clara la inexistencia de isomería rotacional en el caso de las aminas alifáticas primarias, ya que al no existir impedimento estérico para la rotación, ésta será prácticamente libre y por lo tanto no podrá detectarse espectroscópicamente la presencia de isómeros rotacionales, por lo que aparecerán dos únicas bandas $\nu_{\text{N-H}}$: una simétrica y otra antisimétrica (Fig. II-5).

Sin embargo, en el caso de las dialquilaminas, aparecen diversos hombros en las bandas $\nu_{\text{N-H}}$ sobre su ala de frecuencias altas (Fig. II-9). En general, no ha sido posible medir por separado la intensidad de las bandas asignables a cada rotámero, debido a que la absorbancia de algunas de ellas es muy baja y no es posible ajustar una función estadística de tan poca altura en el máximo. En dos de las aminas de la serie de las isopropilalquilaminas, las bandas de dos de los isómeros rotacionales son de intensidad muy parecida, como puede apreciarse en la Figura III-8 que se incluye a continuación, y ha sido posible, en estos casos, medir las intensidades de las bandas de cada uno de los rotámeros.

En la Tabla XVI del apartado II.5c se indican los valores de las frecuencias de los máximos de absorción de las bandas debidas a las vibraciones $\nu_{\text{N-H}}$ de los distintos rotámeros. Se dan valores aproximados de las frecuencias en aquellos casos en que no se puede llegar a separar las distintas bandas. Solamente en el caso de la etilisopropil-

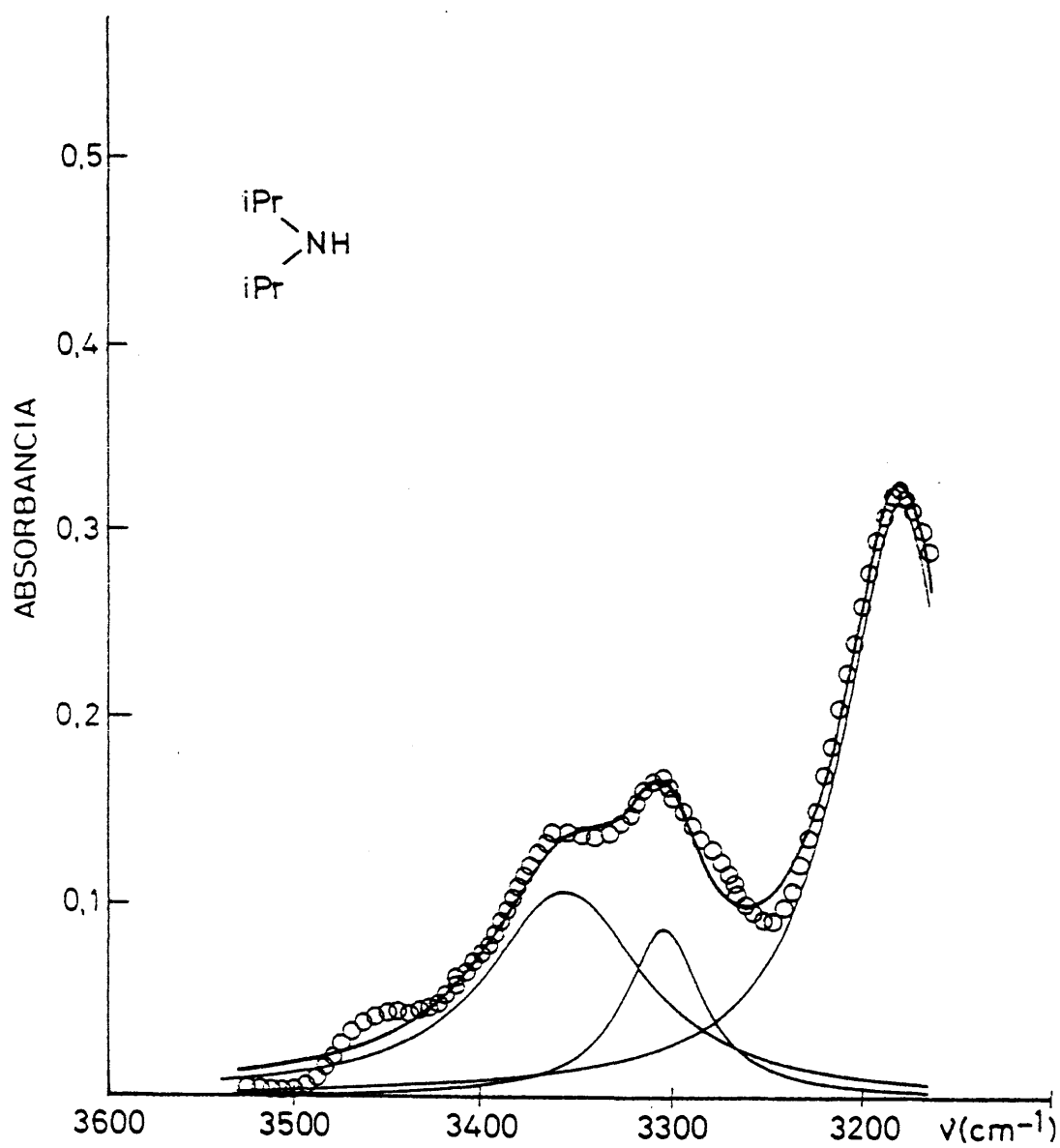
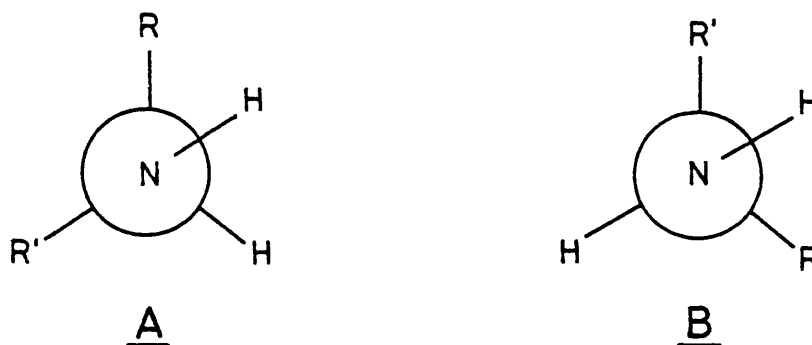


FIG. III-8.

amina y de la diisopropilamina, en las que se ha podido medir la intensidad de la banda de dos de los rotámeros, los valores dados para las frecuencias de los máximos de absorción son los que proporciona el programa de cálculo IRBAND.

Los posibles isómeros rotacionales de las dialquilaminas pueden verse utilizando una proyección de Newman, representando la molécula de forma que uno de los radicales alquílicos (no representado en la Figura) y el átomo de hidrógeno del grupo amino queden por encima del plano en que se representa la molécula. El círculo representa el C_α , y R y R' los posibles radicales unidos a ese carbono en posición β . Se tendrán así las estructuras:



de forma que el átomo de hidrógeno del grupo N-H, se coloca, en el rotámero A, entre un radical y un hidrógeno del C_α , mientras que, al girar 120° alrededor del enlace N- C_α , la estructura resultante es la del rotámero B, en la que el hidrógeno amínico está entre los dos radicales alquílicos

situados en posición β .

Hay que considerar aquí que, al existir otro radical alquílico con idénticas posibilidades de rotación, el número de isómeros rotacionales será mayor, si bien, algunos de estos posibles rotámeros, estarán impedidos estéricamente debido al volumen de \underline{R} y $\underline{R'}$. Así, por ejemplo, en el caso de que \underline{R} y $\underline{R'}$ sean átomos de hidrógeno, el radical alquílico será el metilo (serie de las metilalquilaminas). Para este radical, los rotámeros \underline{A} y \underline{B} coinciden, por lo tanto, sólo existirán los isómeros rotacionales debidos a la rotación del segundo radical. El caso más extremo es aquel en el que los dos radicales son metilos, es decir, la dimetilamina. En esta cualquiera de las distintas posiciones son equivalentes, por lo que existirá un solo rotámero, lo cual está de acuerdo con el espectro de la banda ν_{N-H} en la que sólo se apreciaba un máximo de absorción. (Tabla XVI del apartado II-5c).

En las aminas estudiadas en este trabajo, solamente en el caso de la serie de las isopropilalquilaminas \underline{R} y $\underline{R'}$ son dos radicales alquílicos. En los demás casos, $\underline{R'}$ será un átomo de hidrógeno. Existirán diversos isómeros rotacionales para cada una de las aminas, variando el número de ellos según la longitud y ramificación de los radicales unidos al grupo amino.

Experimentalmente, en la serie de las isopro-

pilalquilaminas y en la diisobutilamina, se han podido medir las frecuencias de tres máximos de absorción correspondientes a otras tantas bandas debidas a la vibración ν_{N-H} de tres rotámeros diferentes. En los demás casos estudiados, sólo se aprecian dos máximos.

La asignación de cada una de las frecuencias medidas a los isómeros rotacionales presentes en cada amina, es difícil en este caso, debido principalmente a la falta de estudios teóricos sobre el tema, que proporcionen datos de longitud y ángulos de enlace. En algunos trabajos previos (59,60) varios autores estudiaron teórica y experimentalmente el tema de la isomería rotacional en el caso concreto de la dietilamina, tanto en la zona de $3500-3000\text{ cm}^{-1}$, como en la que aparecen los primeros sobretonos de estas bandas fundamentales. Los autores no llegan a realizar una asignación definitiva de las frecuencias de los máximos de absorción de las bandas ν_{N-H} observadas, a los distintos isómeros.

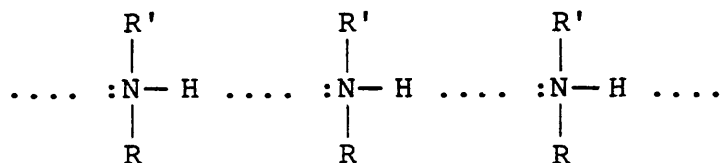
De cualquier forma, la asignación de los diferentes rotámeros a las bandas observadas, es un problema que necesita de un estudio mucho más detallado del que aquí se ha intentado, toda vez que el tema queda fuera de la línea de trabajo que se trazó al iniciar el estudio de las intensidades de las bandas debidas a las vibraciones ν_{N-H} en las aminas alifáticas primarias y secundarias, así como de las anilinas N-alquil sustituidas.

III.4. ASOCIACION INTERMOLECULAR

En el apartado II.3. de esta Memoria, se hizo ya una relación de los trabajos encontrados en la bibliografía sobre estudios por espectroscopía de asociaciones en aminas. En estos estudios, no solo se utiliza la técnica de la espectroscopía infrarroja (45,46,48,49,52,53), sino también otros tipos de técnicas espectroscópicas, como puede ser la Resonancia Magnética Nuclear (54-58). En estos trabajos se observa la capacidad de las aminas para formar enlaces de hidrógeno intermoleculares. Se estudia, asimismo, como varía la asociación con la concentración y la temperatura, a partir de la medida de la intensidad de las bandas de vibración $\nu_{\text{N-H}}$ de amina libre y de amina asociada.

De los trabajos citados se puede deducir que la asociación se debe a un solo enlace de hidrógeno (asociación 1:1) en las aminas alifáticas, mientras que en las aminas aromáticas primarias intervienen en la asociación dos enlaces de hidrógeno (asociación 1:2).

Así, en los compuestos estudiados en este trabajo, la asociación será:



si bien, de los estudios precedentes (46,48) se deduce que la formación de polímeros no está favorecida y que la cadena de moléculas asociadas mediante el enlace de hidrógeno, no suele ser de más de dos o, en raras ocasiones, tres eslabones.

A la vista de los registros gráficos de los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados (algunos de los cuales se recogen en las Figuras 1 a 8 del Apéndice), es evidente la existencia de asociación intermolecular por enlaces de hidrógeno. Esta asociación disminuye al disolver las aminas y llega a desaparecer, en algunos casos, cuando se tienen diluciones altas, como puede observarse en las Figuras II-2 a II-5 y II-9; pero, incluso a concentraciones aproximadas a $2 \cdot 10^{-2}$ M, se mantiene un cierto grado de asociación en la mayoría de las aminas secundarias alifáticas estudiadas (Tabla XVI y Fig. II-8). En los espectros de las disoluciones en que aún existe algo de asociación, ésta es mucho menos patente que cuando la sustancia está en estado puro, y se reduce a la aparición de una banda de escasa intensidad que, en algunos casos, es un hombro sobre el ala de frecuencias bajas de la banda correspondiente a la vibración de tensión N-H de la amina libre (Fig. II-8). La banda correspondiente a la vibración $\nu_{\text{N-H}}$ de amina asociada tiene su máxima absorción a una frecuencia entre 3280 y 3290 cm^{-1} (Tabla XVI) y, por lo tanto, el desplazamiento de frecuencias por la formación de enlace de hidrógeno es, en el caso de las aminas alifáticas secundarias, de unos 50-70 cm^{-1}

hacia frecuencias más bajas.

En la Tabla XXXIII se presentan los valores de las intensidades absolutas calculadas para cada caso, tanto para la banda debida a la vibración ν_{N-H} de las moléculas de amina libre (A_l), como la de la misma vibración de moléculas de amina asociada (A_a) en los casos en que es posible medir esta banda. El cálculo de estos parámetros se ha llevado a cabo según se explicó en el apartado II.4c. Se incluye también en esta tabla, una evaluación del porcentaje de amina asociada), esto es: $(A_a/A)100$, siendo A el valor de la intensidad global dada en la Tabla XXVIII del apartado II.5c. El porcentaje de amina asociada aparece en la Tabla XXXIII como $\%A_a$.

Las unidades en que se presentan las medidas de A son las mismas que se han utilizado a lo largo de toda esta Memoria, es decir: $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$. No se incluyen las medidas de la intensidad integrada aparente obtenidas a distintos valores del producto cl , así como tampoco las regresiones realizadas para obtener estos parámetros por extrapolación a $\log(T_0/T)_m \rightarrow 0$. Se incluyen, como dato, los valores del coeficiente de correlación, r , de cada regresión.

En la Tabla XXXIII se puede observar cómo varía la proporción de moléculas asociadas frente a moléculas libres. A lo largo de cada serie, la cantidad de amina asociada va disminuyendo a medida que aumenta en longitud y

ramificación el radical variable. Al pasar de una serie a otra, cuyo radical fijo es más largo o ramificado que en la anterior, la asociación también disminuye.

En el espectro infrarrojo de las aminas en las que existen los radicales n-butilo, isopropilo o isobutilo, es muy débil o incluso no se observa la banda de asociación (Figs. II-9 y III-8). En los casos en que aparece una banda muy débil, ésta está tan solapada con la de ν_{N-H} de amina libre, que ha sido imposible evaluar su intensidad por separado. En el caso de la serie de las isopropilaminas hay, además, otro factor que contribuye a hacer más difícil la separación entre las bandas de amina libre y de amina asociada; este factor es la existencia, en esa zona del espectro, de varias bandas solapadas, que como se vio en el apartado III.3. pueden atribuirse a vibraciones ν_{N-H} de distintos isómeros rotacionales y en conjunto dan lugar a un perfil experimental muy complejo del que únicamente es posible separar las bandas más intensas (véase la Fig. III-8).

TABLA XXXIII (*)

Intensidad integrada de las bandas debidas a las ---
vibraciones de aminos libre (A_1) y amina asociada (A_a)

R	R'	$A_1 \cdot 10^{-2}$	r	$A_a \cdot 10^{-1}$	r	% A_a
-Me	-Me	1,80±0,06	-0,78	3,9±0,5	-0,42	17,73
	-Et	1,9 ±0,2	-0,64	3,3±0,2	-0,87	13,75
	-nBu	2,28±0,08	-0,85	2,6±0,3	-0,72	10,24
	-iPr	2,42±0,08	-0,71	2,2±0,2	-0,75	8,33
-Et	-Me	1,9 ±0,2	-0,64	3,3±0,2	-0,87	13,75
	-Et	2,63±0,02	-0,87	---	---	---
	-nBu	2,61±0,08	-0,78	0,7±0,1	-0,43	2,60
	-iPr	2,76±0,06	-0,86	---	---	---
-nPr	-nPr	2,40±0,06	-0,65	3,0±0,3	-0,52	11,11
-nBu	-Me	2,28±0,08	-0,85	2,6±0,3	-0,72	10,24
	-Et	2,61±0,08	-0,78	0,7±0,1	-0,43	2,60
	-nBu	2,73±0,03	-0,73	---	---	---
-iPr	-Me	2,42±0,08	-0,71	2,2±0,2	-0,75	8,33
	-Et	2,76±0,06	-0,86	---	---	---
	-iPr	2,82±0,08	-0,64	---	---	---
-iBu	-iBu	2,8 ±0,1	-0,91	---	---	---

(*) Las unidades correspondientes para esta Tabla son:

A en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN

En el trabajo presentado en esta Memoria, se ha ampliado la línea de estudio sobre intensidades de las bandas del espectro infrarrojo, iniciada hace tiempo en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, al grupo funcional amino, escogiendo como compuestos a estudiar aminas alifáticas primarias y secundarias, así como algunas N-alquilanilinas.

La primera dificultad encontrada al iniciar el trabajo fue la poca estabilidad de las disoluciones de las aminas en tetracloruro de carbono, sobre todo en el caso de las aminas alifáticas primarias. Incluso con el tetracloruro de carbono destilado previamente, la disolución se altera en contacto con el aire, resultando un producto sólido cuyo espectro se vio en la Figura II-1.

Para evitar los errores que podrían producirse si se midiese la intensidad de las bandas ν_{N-H} en espectros cuyos registros se hiciesen de disoluciones ya en proceso de alteración, se han registrado siempre los espectros de diluciones poco concentradas y preparadas inmediatamente antes de su uso.

Una nueva dificultad y fuente de errores, que no puede eludirse totalmente, es la escasa absorción de la banda de la vibración ν_{N-H} , sobre todo en aminas alifáticas.

se han separado las distintas bandas componentes de la banda total, utilizando el método de integración desarrollado en el programa de cálculo IRBAND (7). A cada una de estas componentes se le ajusta una función empírica, de la que se calcula el área mediante integración y, a partir de ésta, la intensidad de cada una de las bandas.

Como funciones empíricas para ajustar el perfil experimental de las bandas, se han usado combinaciones producto Cauchy-Gauss, en el caso de las anilinas, y funciones de Cauchy puras, para las aminas alifáticas.

Una vez obtenido el valor de la intensidad de las bandas $\nu_{\text{N-H}}$, se ha estudiado la variación relativa de este parámetro con el efecto inductivo de los sustituyentes. Para esto se han distribuido las aminas estudiadas en diversas series: N-alquilanilinas, alquilaminas, metilalquilaminas, etilalquilaminas, n-butilalquilaminas e isopropilalquilaminas.

En cuanto a la presencia de rotámeros, se han podido detectar en alguna anilina y en las aminas alifáticas secundarias, si bien la asignación a los distintos rotámeros de las bandas que presenta cada amina en la zona de $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ del espectro, es un campo abierto a nuevas investigaciones, toda vez que se necesitaría un estudio de esta zona del espectro a diferentes temperaturas, aparte de un estudio teórico estructural de la molécula de la amina, previo a la asignación.

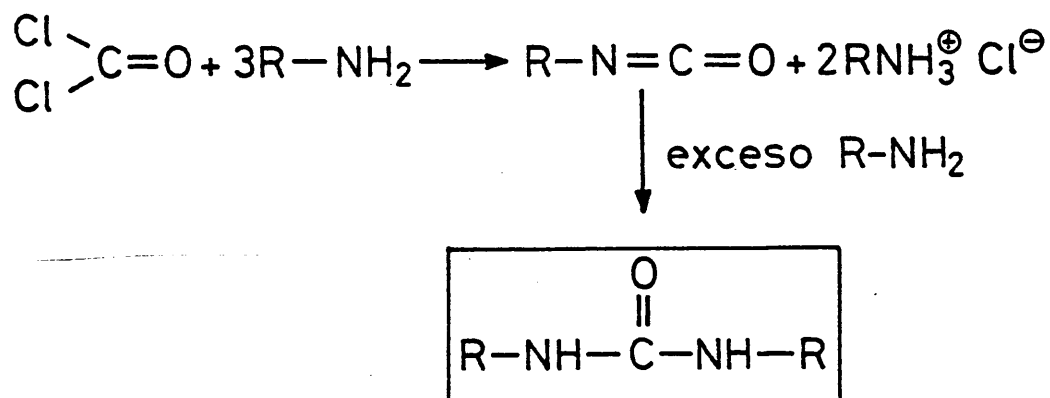
También es evidente la existencia de asociación en las aminas alifáticas y aromáticas, cuando éstas están en estado puro. Esta asociación permanece, aún en disolución, en algunas de las aminas alifáticas secundarias. Se ha hecho un somero estudio de este tema en las dialquilaminas en disolución; no obstante, el tema exigiría estudios más profundos sobre la variación de la cantidad de amina asociada a diferentes concentraciones, en cada caso concreto.

El estudio en profundidad, tanto de la asociación intermolecular, como de la isomería rotacional, queda fuera de los fines propuestos al iniciar este trabajo y sólo se ha iniciado su estudio como prólogo a nuevas investigaciones.

CONCLUSIONES

Del estudio realizado pueden destacarse como conclusiones más importantes las siguientes:

- 1.- La clara inestabilidad de las disoluciones de aminas en CCl_4 . En alguno de los Tratados de Química Orgánica consultados (80), se puede ver una posible explicación a esta inestabilidad: la reacción de las aminas con el fosgeno para dar como producto final una dialquilamina, si el medio de la reacción está a temperatura ambiente y existe un exceso de amina



El fosgeno debe provenir de la reacción del tetracloruro de carbono con el CO_2 atmosférico. Si bien el CCl_4 es muy inerte, puede reaccionar con el CO_2 para la formación de fosgeno y a causa de la reactividad de las aminas, sobre todo de las primarias, el equilibrio de la reacción estará muy desplazado hacia la formación de aquél.

- 2.- Del estudio de la variación relativa de la intensidad de la banda $\nu_{\text{N-H}}$ frente al efecto inductivo, se puede deducir que en las aminas alifáticas, tanto primarias como secundarias, la intensidad de la banda $\nu_{\text{N-H}}$ aumenta a medida que crece el poder de cesión electrónico de los sustituyentes.
- 3.- Se observa que la variación de la intensidad frente a σ^* es lineal y que se puede utilizar, en general, cualquiera de las ecuaciones:

$$A = A_0 + \rho\sigma^* \quad |29|$$

$$\log A = \log A_0 + \rho\sigma^* \quad |30|$$

$$\sqrt{A} = \sqrt{A_0} + \rho\sigma^* \quad |31|$$

que relacionan la intensidad, A , y las constantes de reactividad de Taft, σ^* , como medida del efecto inductivo de los sustituyentes, como puede verse en las Figuras III-3 a III-6.

- 4.- En el caso de las aminas alifáticas secundarias, los efectos inductivos de los radicales son aditivos y la intensidad, A , se relaciona, asimismo a través de las ecuaciones |29| a |31|, con la suma de las constantes σ^* de los dos radicales sustituyentes: $\sigma_R^* + \sigma_{R'}^*$.
- 5.- En las anilinas estudiadas, la variación de la intensidad frente al efecto inductivo, es de signo opuesto al observado en las aminas alifáticas, esto es, la intensidad aumenta al disminuir el poder de cesión electrónico de los radicales. Esto puede atribuirse al desplazamiento de cargas provocado por el efecto de resonancia del anillo aromático. Como es sabido, el efecto de resonancia crea una carga positiva sobre el átomo de nitrógeno y, por consiguiente, el momento dipolar aumenta, así como su variación en la vibración de tensión N-H, lo que produce un aumento importante en la intensidad. En estos compuestos, cuanto mayor es el efecto inductivo del ra-

dical alquilico, en mayor medida compensa la carga positiva que soporta el átomo de nitrógeno, lo que lleva consigo una disminución del momento dipolar, así como de su variación durante la vibración, con lo que disminuye la intensidad de la banda ν_{N-H} correspondiente.

- 6.- En el caso de las anilinas, ha de considerarse, además, el efecto estérico de los radicales como un corrector del efecto inductivo, como ya habían sugerido algunos autores (11). En las aminas alifáticas, sin embargo, no se han encontrado una clara relación entre la intensidad, A , y el efecto estérico de los radicales.
- 7.- La intensidad suma de las dos bandas ν_{N-H} que presenta la anilina, está relacionada directamente con la intensidad de las bandas ν_{N-H} de las N-alquilanilinas, en contra de lo que se esperaba.
- 8.- En las aminas alifáticas secundarias, es la intensidad de la banda ν_{N-H} simétrica, A_s , de la amina primaria correspondiente al radical que, en cada serie de aminas secundarias permanece constante, lo que coincide con el valor de la ordenada en el origen, A_0 , de la ecuación |29|, que es, por definición, la intensidad de la banda cuando el radical variable es un átomo de hidrógeno.
- 9.- En las anilinas y aminas alifáticas secundarias estudiadas, se detecta la existencia de isómeros rotacionales, si bien no se ha podido hacer una asignación de las ban-

das que aparecen en la zona del espectro estudiada, a cada uno de los rotámetros presentes.

- 10.- En las dialquilaminas en disolución la asignación, por enlace de hidrógeno, es menor en aquellas en las que los radicales unidos al grupo amino son más largos o más ramificados.

A P E N D I C E

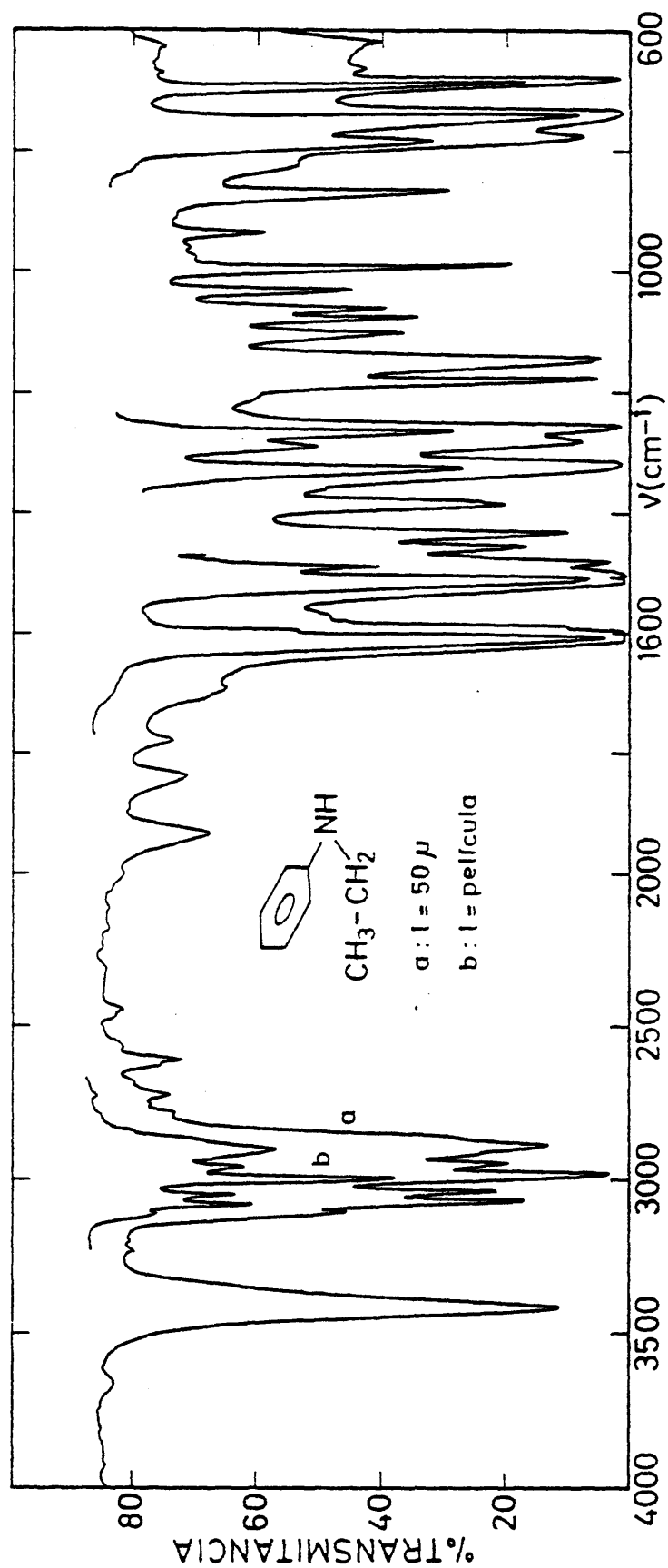


FIGURA 1

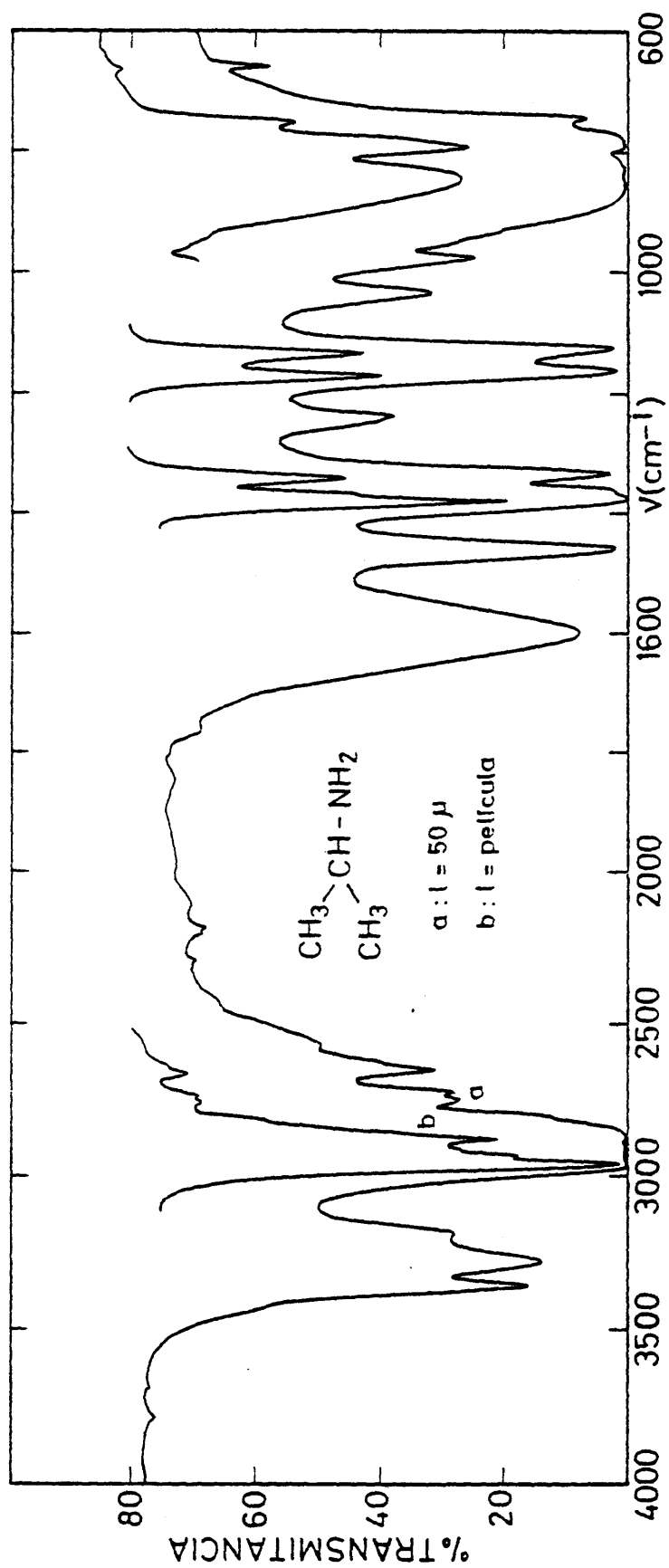


FIGURA 2

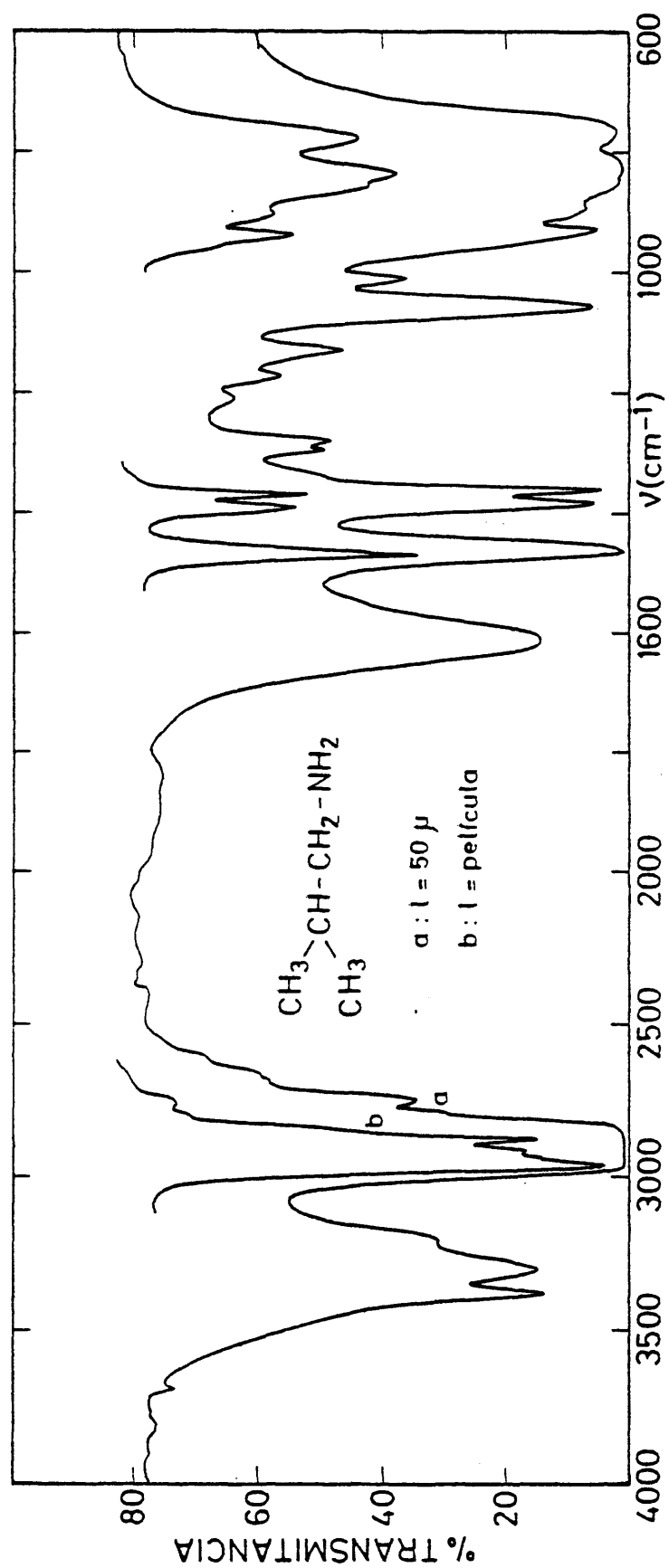


FIGURA 3

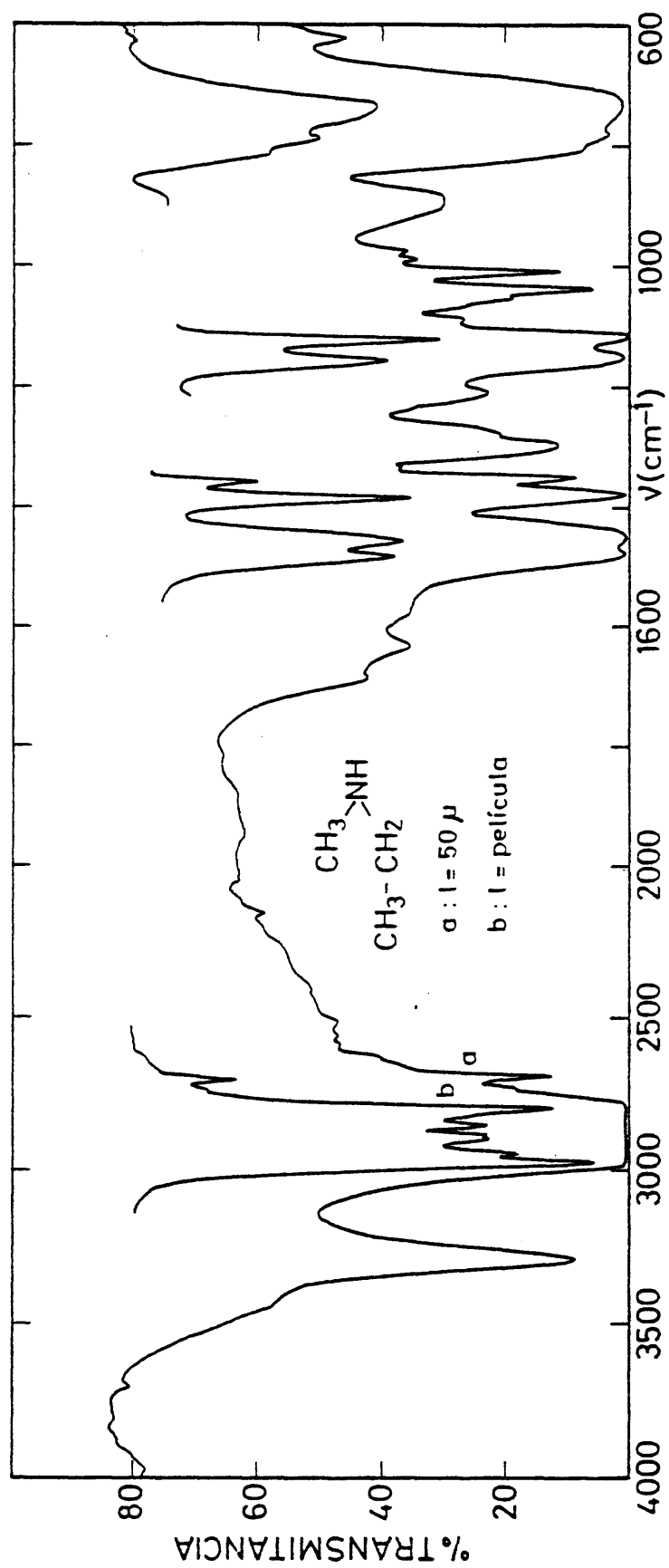


FIGURA 4

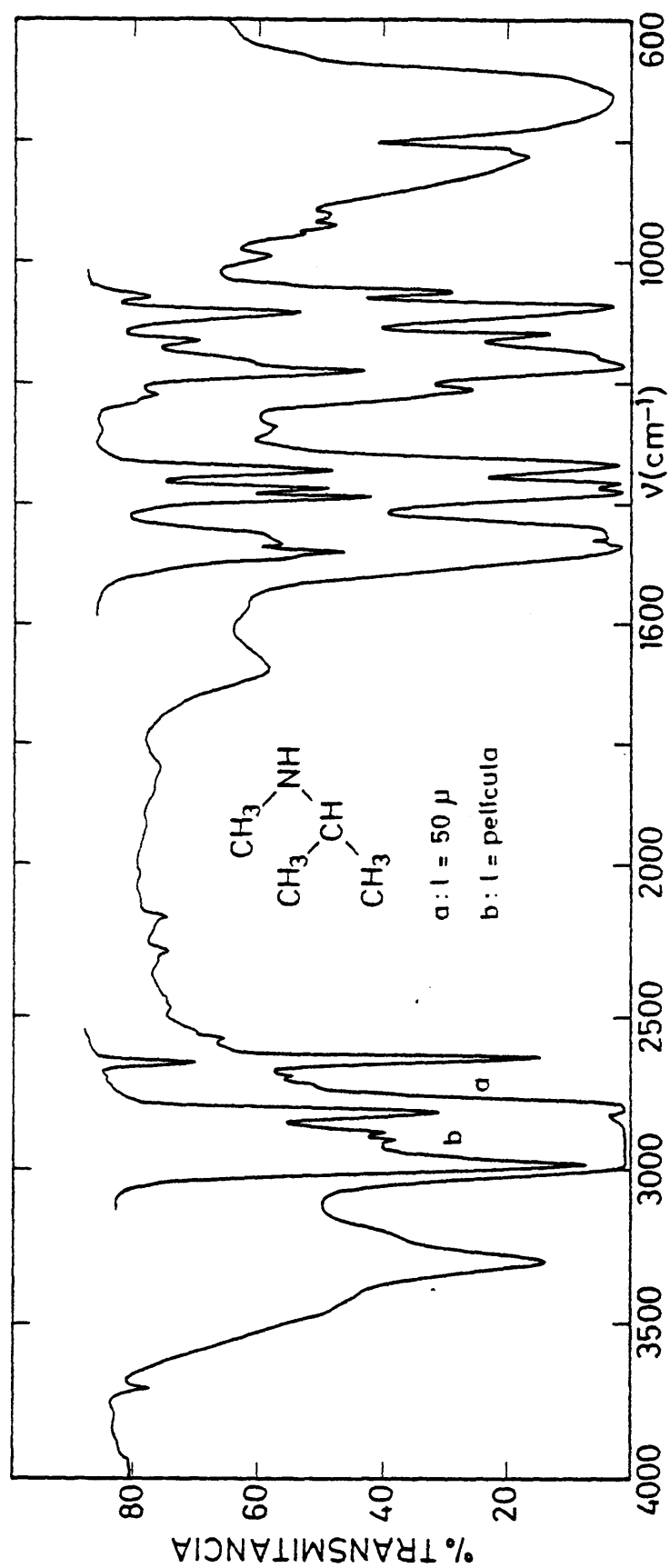


FIGURA 5

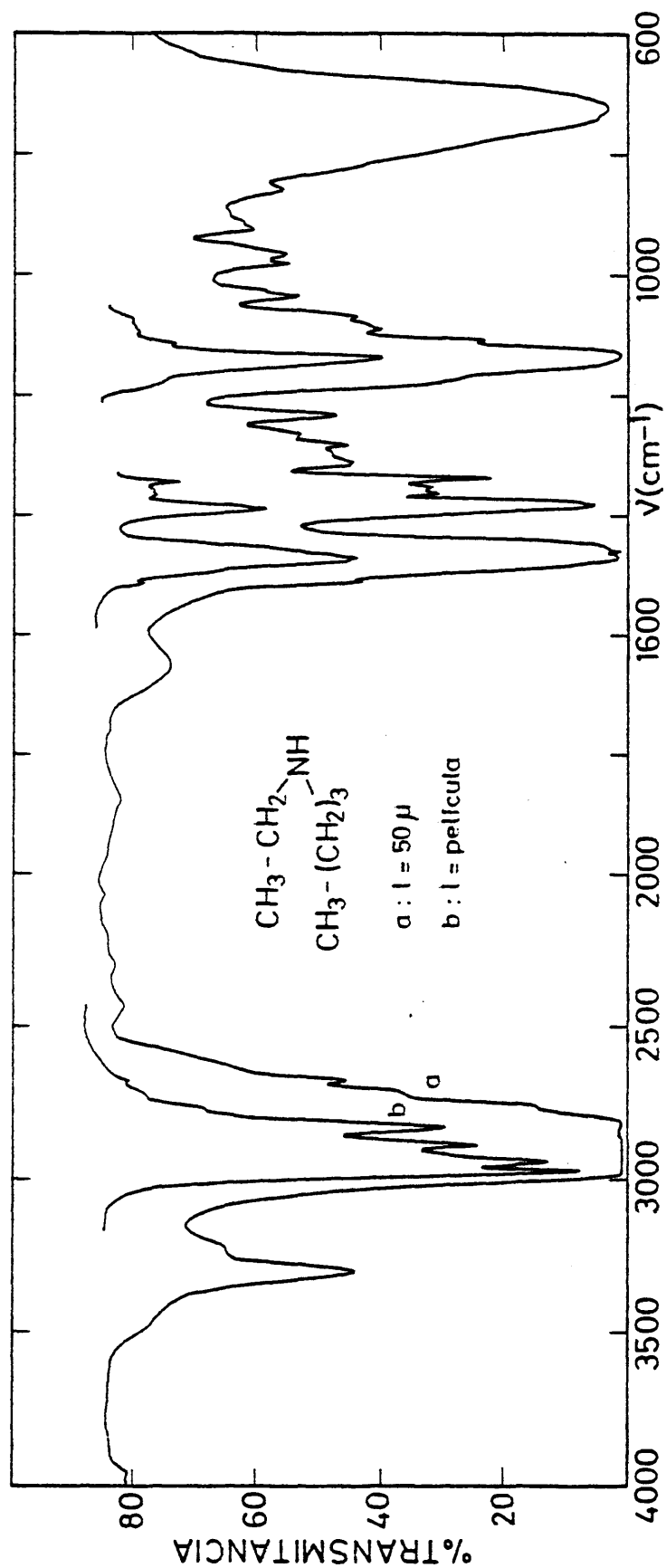


FIGURA 6

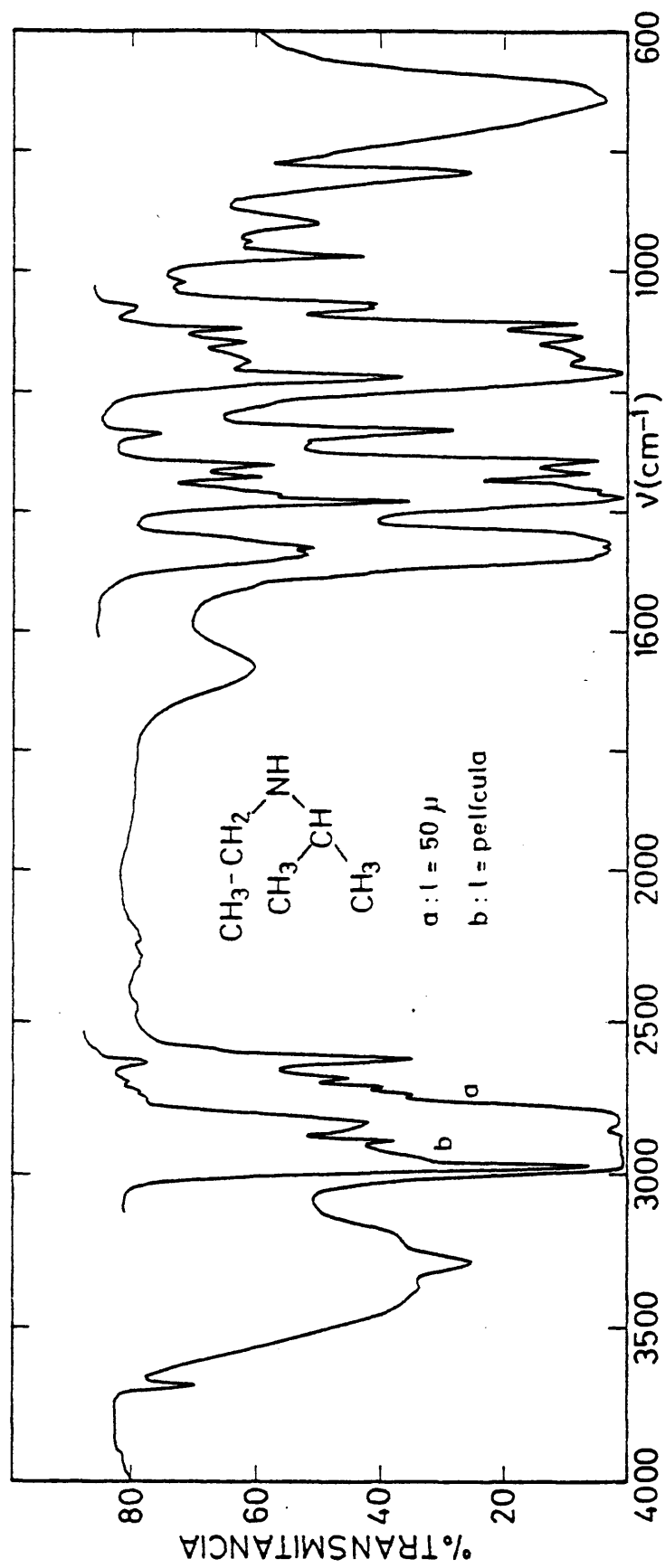


FIGURA 7

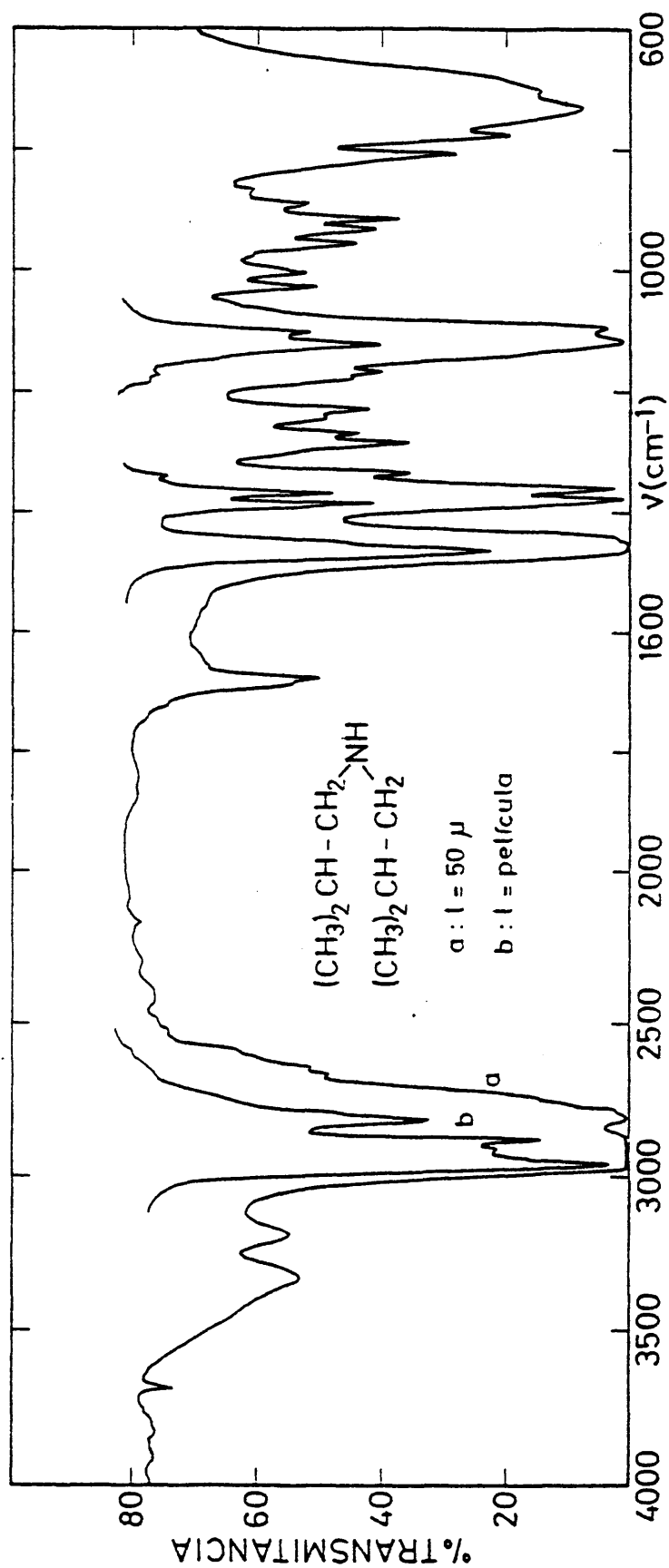


FIGURA 8

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.B. WILSON Jr. y A.J. WELLS: J. Chem. Phys., 14, 578 (1946).
- (2) E. GALLEG0, J.M. SANCHEZ y J. MORCILLO: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 66B, 433 (1970).
- (3) J. MORCILLO y E. GALLEG0: Colloquium Spectroscopicum Internacionale XVI, II, pág. 97, Heidelberg (1971).
- (4) J. MORCILLO, E. GALLEG0, R. MADROÑERO y A.R. TRABAZO: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 60B, 199 (1964).
- (5) J. MORCILLO, J. HERRANZ y M.J. DE LA CRUZ: Spectrochim. Acta., 15, 497 (1959).
- (6) E. GALLEG0 y J. MORCILLO: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 69, 55 (1973).
- (7) A. HERNANZ y J. MORCILLO: Optica Pura y Aplic., 10, 231 (1978).
- (8) T.L. BROWN: Chem. Rev., 58, 581 (1958).
- (9) A.S. WEXLER: App. Spectroscopy Rev., 1, 29 (1967).
- (10) D. HADZI: "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", pág. 249; ed. M. DAVIES, Elsevier, Amsterdam (1963).
- (11) P.J. KRUEGER y H.W. THOMPSON: Proc. Roy. Soc. (London), 250, 22 (1959).
- (12) R.W. TAFT: "Steric Effects in Organic Chemistry", cap. 13; ed. N.S. NEWMAN, Wiley, New York (1956).
- (13) C.N.R. RAO y R. VENKATARAGHAVAN: Can. J. Chem., 39, 1757 (1961).
- (14) C.N.R. RAO: "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York (1963).
- (15) D.A. RAMSAY: J. Am. Chem. Soc., 74, 72 (1952).
- (16) J. MORCILLO, J. HERRANZ y J.F. BIARGE: Spectrochim. Acta, 15, 110 (1959).

- (17) J. MORCILLO, J. HERRANZ y J.F. BIARGE: Anales Real Soc. Esp. Fís y Quím., 55A, 267 (1959) y 57A, 81 (1961).
- (18) J. MORCILLO, E. GALLEG0 y M.J. DE LA CRUZ: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 53B, 639 (1967).
- (19) R.A. RUSSELL y H.W. THOMPSON: Spectrochim. Acta, 13, 9 (1957).
- (20) J. HERRANZ, M.J. DE LA CRUZ y J. MORCILLO: Revue. Univ. Mim. Mét. et Méc., 25, 466 (1959).
- (21) J. MORCILLO, J. HERRANZ, E. GALLEG0 y M.J. DE LA CRUZ: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 53B, 617 (1967).
- (22) R.P. YOUNG y R.N. JONES: Chem. Rev., 71, 219 (1971).
- (23) R.N. JONES y colab.: Nat. Res. Council Can. Bulletins, núm. 12 y 13 (1969).
- (24) R. FLETCHER y C.M. REEVES: Comp. J., 7, 140 (1964).
- (25) I.S. GRADSHTEYN y I.M. RYZHIK: "Table of Integrals Series and Products", pág. 338, Academic Press, 4° ed., New York (1965).
- (26) J. POUCHERT: "The Aldrich Library of IR Spectra" 2°ed., Aldrich Chemical Company Inc., Wisconsin (U.S.A.) (1975).
- (27) "Documentation on Molecular Spectroscopy", Butterworths Scientific Publications, Londres.
- (28) UVASOL: "Disolventes para Espectroscopía", ed. Merck, Darmstadt (Alemania) (1975).
- (29) R.A. RUSSELL y H.W. THOMPSON: J. Chem. Soc., 483 (1955).
- (30) A. COLLINS: Chem. and Ind., 704 (1957).
- (31) M. DAVIES, S. EVANS y J.A. WHITEHEAD: J. Com. Soc. (London), 644 (1939).
- (32) K. SHARADA y A.R.V. MURTHY: Current Sci., 5, 179 (1960).

- (33) N.H. CROMWELL, P.W. FOSTER y M.H. WHEELER: Chem. and Ind., 228 (1959).
- (34) D.P. EARP y S. GLASSTONE: J. Chem. Soc. (London), 1709 (1935).
- (35) K. FISCHER: Z. Naturforsch., 95, 904 (1954).
- (36) L.J. BELLAMY y H.E. HALLAM: Trans. Faraday Soc., 55, 220 (1959).
- (37) R.R. RICHARDS y S. WALKER: Trans. Faraday Soc., 57, 399 (1961).
- (38) A.N. SHARPE y S. WALKER: J. Chem. Soc. (London), 2974 (1961).
- (39) A.P. CLEAVES y E.K. PLYTER: J. Chem. Phys., 7, 563 (1939).
- (40) J. BELLANATO, M.T. SARDIÑA y J.R. BARCELO: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 51B, 271 (1955).
- (41) J.R. BARCELO y J. BELLANATO: Spectrochim. Acta, 8, 27 (1956).
- (42) L.J. BELLAMY y R.L. WILLIAMS: Spectrochim. Acta, 9, 341 (1957).
- (43) P.J. KRUEGER: Nature, 194, 1077 (1962).
- (44) R.R. RICHARDS: Trans. Faraday Soc., 44, 40 (1948).
- (45) C. BERTHONIEU y C. SANDORFY: J. Mol. Spectry., 15, 15 (1965).
- (46) M.C. BERNARD-HOUPAIN, C. SANDORFY: J. Mol. Spectry., 56, 3412 (1972).
- (47) M. ASSELIN, G. BELANGER y C. SANDORFY: J. Mol. Spectry., 30, 96 (1969).
- (48) H. WOLFF y G. GAMER: J. Phys. Chem., 76, 871 (1973).
- (49) A. PERRIER-DATIN, M. SAUMAGNE y M.L. JOSIEN: Compt. Rend. Acad. Sci. France, 259, 1825 (1964).

- (50) M. OKI y K. MUTAI: Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 784 (1960).
- (51) E.L. ZHUKOVA y I.I. SHMAN'KO: Opt. Spectrosc., 25, 279 (1968).
- (52) E.L. ZHUKOVA y I.I. SHMAN'KO: Opt. Spectrosc., 26, 295 (1969).
- (53) L.J. BELLAMY y R.J. PACE: Spectrochim. Acta, 28A, 1869 (1972).
- (54) B. LAWN: Acta Chem. Scand., 19, 2316 (1965).
- (55) C.S. SPINGER y M.W. MEEK: J. Phys. Chem., 70, 481 (1966).
- (56) R.A. MURPHY y J.C. DAVIS Jr: J. Phys. Chem., 72, 3111 (1968).
- (57) J.F. FEENEY y L.H. SUTCLIFFE: Proc. Chem. Soc., 118 (1961).
- (58) J.F. FEENEY y L.H. SUTCLIFFE: J. Chem. Soc., 1123 (1962).
- (59) A.L. VERMA: Spectrochim. Acta, 27A, 2433 (1971).
- (60) H. WOLFF y G. GAMER: Spectrochim. Acta, 28A, 2121 (1972).
- (61) F.K. BELL: J. Amer. Chem. Soc., 47, 2192 (1925).
- (62) F.K. BELL: J. Amer. Chem. Soc., 48, 813 (1926).
- (63) F.K. BELL: J. Amer. Chem. Soc., 49, 1837 (1927).
- (64) M. VAMPIRI: Gazz. Chim. Ital., 84, 1087 (1954).
- (65) O.R. WULF y U. LIDDEL: J. Amer. Chem. Soc., 57, 1464 (1935).
- (66) R.R. RICHARDS y W.R. BURTON: Trans. Faraday Soc., 45, 874 (1949).
- (67) D.A. BARR y R.N. HASZELDINE: J. Chem. Soc., 72, 4169 (1955).
- (68) S. CALIFANO y R. MOCCIA: Gazz. Chim. Ital., 87, 58 (1957).
- (69) S. CALIFANO y R. MOCCIA: Gazz. Chim. Ital., 86, 1014 (1956).
- (70) S.F. MASON: J. Chem. Soc. (London), 3619 (1958).

- (71) J.J. ELLIOT y S.F. MASON: J. Chem. Soc. (London), 1275 (1959).
- (72) N.J. ORVILLE-THOMAS, A.E. PARSONS, C.P. OGDEN: J. Chem. Soc., 1047 (1958).
- (73) S. SENENT, C. MELCHES y M.E. ESTEBAS: Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 56B, 135 (1960).
- (74) R.P. SMITH, T. REE, J.L. MAGEE y H. EYRING: J. Amer. Chem. Soc., 73, 2263 (1951).
- (75) C.K. HANCOCK, E.A. MEYERS y B.J. YAGER: J. Amer. Chem. Soc., 83, 4211 (1961).
- (76) V.A. PALM: "Correlation Equations in Organic Chemistry", 1, pág. 3; ed. V.A. PALM. Tartu State University (1962).
- (77) O. EXNER: "Advances in Linear Free Energy Relationships", cap. 1-3; ed. N.B. CHAPMAN y J. SHORTER, Plenum Press, New York (1972).
- (78) H.W. THOMPSON: Spectrochim. Acta, 10, 17 (1958).
- (79) T.L. BROWN: J. Phys. Chem., 64, 1798 (1960).
- (80) J.D. ROBERTS y M.C. CASERIO: "Basic Principles of Organic Chemistry", pág. 685; ed. W.A. BENJAMIN, Inc. Menlo Park, California (1965).